

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

IGOR BADKE FERREIRA

**ESTIMANDO O IMPACTO DE UM CONJUNTO DE BASES PARA TODOS  
OS ELÉTRONS E EFEITOS RELATIVÍSTICOS ESCALARES NA  
ESTRUTURA, ESTABILIDADE E REATIVIDADE DE AGLOMERADOS  
DE COBRE PEQUENOS**

VITÓRIA-ES

2015

IGOR BADKE FERREIRA

**ESTIMANDO O IMPACTO DE UM CONJUNTO DE BASES PARA TODOS  
OS ELÉTRONS E EFEITOS RELATIVÍSTICOS ESCALARES NA  
ESTRUTURA, ESTABILIDADE E REATIVIDADE DE AGLOMERADOS  
DE COBRE PEQUENOS**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação  
em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade  
Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestrado em Física, na área de  
concentração em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

VITÓRIA-ES

2015

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus pais, Walnório e Lourdes que doou grande parte de suas vidas para prover o melhor caminho para seus filhos.

## **Agradecimentos**

Ao CNPQ, pela provisão da bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Francisco Elias Jorge, pela confiança e contribuição para grande parte do meu conhecimento na área.

Ao programa de Pós-graduação em Física da UFES, por proporcionar-me toda a estrutura necessária para que os trabalhos fossem realizados bem.

Ao Prof. Dr. Antônio Canal Neto, pela disponibilidade em ajudar na parte computacional.

Aos colegas do PPGFIs pelas dicas bibliográficas e pela manutenção de um ambiente leve de pesquisa.

À minha família e namorada Georgia por depositarem em mim a confiança necessária para realizar este trabalho.

## Sumário

Lista de figuras.....	vii
Lista de tabelas.....	viii
Lista de abreviaturas .....	ix
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii

## Capítulo 1

<b>Introdução.....</b>	<b>13</b>
------------------------	-----------

## Capítulo 2

<b>Método de Hartree-Fock, teoria do funcional da densidade e transformação Douglas-Kroll-Hess.....</b>	<b>17</b>
---	-----------

2.1 Introdução.....	18
2.2 Campo autoconsistente.....	18
2.3 Método Hartree-Fock.....	19
2.4 A aproximação Hartree-Fock.....	20
2.5 Equações de Roothaan.....	25
2.6 Teoria do funcional da densidade.....	30
2.7 Transformação Douglas Kroll-Hess.....	37

## Capítulo 3

<b>Funções de base e bases.....</b>	<b>43</b>
3.1 Introdução.....	44

3.2 Funções tipo Slater.....	44
3.3 Funções tipo Gaussianas.....	45
3.4 Gaussianas contraídas.....	46
3.5 Base mínima.....	47
3.6 Bases dupla zeta e estendida.....	48
3.7 Base de valência separada.....	48
3.8 Funções de polarização.....	48
3.9 Funções difusas.....	51
3.10 Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado.....	52

## Capítulo 4

<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>53</b>
4.1 Introdução.....	54
4.2 Detalhes computacionais.....	54
4.3 Estruturas dos aglomerados de cobre.....	56
4.4 Energia de ligação.....	60
4.5 Energias dos HOMO e LUMO.....	61
4.6 Potencial de ionização e afinidade eletrônica.....	62
4.7 Potencial químico, dureza química e eletrofilicidade.....	65
4.8 Polarizabilidade.....	68

## Capítulo 5

<b>Conclusões.....</b>	<b>70</b>
------------------------	-----------

<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>73</b>
--	-----------

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** Representação esquemática do Hamiltoniano de Dirac em uma base dada com  $N_L$  funções de base para  $\psi_L$  e  $N_S$  funções de base para a expansão de  $\psi_S$ . O esquema também demonstra como o Hamiltoniano de Dirac pode ser decomposto em uma soma de operadores par, isto é, bloco diagonal, e ímpar, fora da diagonal. Bloco  $h_-$  não será calculado.. .....41

**Figura 2** Estruturas dos estados fundamentais dos aglomerados de cobre neutros ( $Cu_w$ ,  $w=2-8$ ) .....57

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 4.1</b> Comprimentos de ligação otimizados (em Å) para aglomerados de cobre. A simetria molecular está entre parênteses .....	59
<b>Tabela 4.2</b> Energias de ligação (em eV) das estruturas totalmente otimizadas dos aglomerados de cobre.....	59
<b>Tabela 4.3</b> Energias dos HOMO e LUMO (em eV) das estruturas totalmente otimizadas dos aglomerados de cobre .....	61
<b>Tabela 4.4</b> Potenciais de ionização ( <i>IP</i> ) e afinidades eletrônica ( <i>EA</i> ) (em eV) verticais das estruturas totalmente otimizadas dos aglomerados de cobre.....	64
<b>Tabela 4.5</b> Potencial químico ( $\mu$ ), dureza química ( $\eta$ ) e índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ) de $\text{Cu}_w$ . Todos valores estão em eV .....	67
<b>Tabela 4.6</b> Polarizabilidade de dipolo média ( $\langle\alpha\rangle$ ), polarizabilidade de dipolo média por átomo ( $\langle\alpha\rangle/w$ ) e anisotropia da polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) elétrica estáticas. Todos os valores estão em a.u. ....	67



## Lista de abreviaturas

	<i>Augmented Basis Set of Valence X Zeta Quality Plus Polarization Functions</i>
<b>AXZP</b>	(Conjunto de Bases Aumentado de Qualidade X Zeta de Valência mais Funções de Polarização)
<b>BE</b>	<i>Binding Energy</i> (Energia de Ligação)
<b>CSF</b>	<i>Configuration State Function</i> (Função de Estado de Configuração)
<b>DFT</b>	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade)
<b>DKH</b>	Douglas-Kroll-Hess
<b>DKH2</b>	Douglas-Kroll-Hess <i>second-order</i> (Douglas-Kroll-Hess de Segunda-Ordem)
<b>EA</b>	<i>Electron Affinity</i> (Afinidade Eletrônica)
<b>GTF</b>	<i>Gaussian-Type Function</i> (Função Tipo Gaussiana)
<b>GCHF</b>	<i>Generator Coordinate</i> Hartree-Fock (Coordenada Geradora Hartree-Fock)
<b>GGA</b>	<i>Generalized-Gradient Approximation</i> (Aproximação do Gradiente Generalizado)
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HFR</b>	Hartree-Fock-Roothaan
<b>HOMO</b>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital mais alto ocupado)
<b>IP</b>	<i>Ionization Potential</i> (Potencial de Ionização)
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>LDA</b>	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local)
<b>LSDA</b>	<i>Local Spin Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade de Spin Local)

<b>LUMO</b>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais Baixo Desocupado)
<b>SCF</b>	<i>Self-Consistent Field</i> (Campo Auto Consistente)
<b>STF</b>	<i>Slater-Type Function</i> (Função Tipo Slater)

## Resumo

Conjuntos de bases de qualidades dupla e quadrupla zeta de valência e a aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) foram usados para estimar o impacto de um conjunto de bases para todos os elétrons e efeitos relativísticos escalares na estrutura, estabilidade e propriedades eletrônicas de aglomerados de cobre neutros pequenos ( $\text{Cu}_w$ ,  $w \leq 8$ ). Aos níveis de teoria não relativístico e relativístico B3PW91, o comprimento de ligação, energia de ligação, potencial de ionização, afinidade eletrônica, potencial químico, dureza química, e índice de eletrofilicidade foram calculados. Os resultados mostraram que a concordância com o experimento melhora significativamente quando o Hamiltoniano DKH combinado com conjuntos de bases relativísticos para todos os elétrons são usados. Polarizabilidades também foram reportados.

## Abstract

Basis sets of valence double and quadruple zeta qualities and the Douglas-Kroll-Hess (DKH) approximation are used to estimate the impact of an all-electron basis set and scalar relativistic effects on the structure, stability, and electronic properties of small neutral copper clusters ( $\text{Cu}_w$ ,  $w \leq 8$ ). At the B3PW91 non-relativistic and relativistic levels of theory, the bond length, binding energy, ionization potential, electron affinity, chemical potential, chemical hardness, and electrophilicity index are calculated. The results show that the agreement with experiment improves significantly when the DKH Hamiltonian combined with an all-electron relativistic basis set is used. Polarizabilities are also reported.

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

Aglomerados atômicos e moleculares são frequentemente estudados por causa de suas características incomuns, propriedades e aplicações tecnológicas (Jellinek, 1999). Entre os vários estudos de aglomerados, os aglomerados de metais tem atraído atenção substancial de pesquisadores teóricos e experimentais (Powers e colaboradores, 1983; Ho e colaboradores, 1990; James e colaboradores, 1994; Knickelbein, 1994; Calaminici e colaboradores, 2000; Ingólfsson, 2000; Spasov e colaboradores, 2000; Ueno e Ornellas, 2001; Jaque e Toro-Labbé, 2002; Martínez, 2005; Böyükata e Belchior, 2008; Jaque e Toro-Labbé, 2014; Mondal e colaboradores, 2014). Como eles são precursores do material volumétrico (*bulk material*), o conhecimento de suas propriedades produz informações a respeito da transição de átomo ou molécula para o estado sólido.

O objetivo da maioria dos estudos tem sido examinar como as propriedades de um aglomerado evoluem com o tamanho. Estas propriedades incluem estruturas geométricas, energias de ligação, energias de ionização, energias do orbital molecular mais alto ocupado (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) e do orbital mais baixo desocupado (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), etc.

Aglomerados de cobre são importantes, então existem dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura (Powers e colaboradores, 1983; Ho e colaboradores, 1990; Calaminici e colaboradores, 2000; Ueno e Ornellas, 2001; Jaque e Toro-Labbé, 2002; Martínez, 2005; Böyükata e Belchior, 2008; Jaque e Toro-Labbé, 2014; Mondal e colaboradores, 2014) para estes sistemas.

Não é uma tarefa trivial calcular propriedades de aglomerados grandes uma vez que o custo computacional aumenta rapidamente com o tamanho do aglomerado. Várias estratégias computacionais têm sido testadas. Entre elas, chamamos atenção para a aproximação do potencial de caroço efetivo (*effective core potential*, ECP) (Dolg, 2000). ECP juntamente com

conjuntos de bases de valência apropriados reduzem o esforço computacional, desde que somente elétrons de valência são explicitamente tratados.

Relembramos que a aproximação ECP em conjunção com o conjunto de bases de valência LANL2DZ têm até agora sido usados na maioria dos cálculos de estruturas e estabilidade de aglomerados de cobre pequenos (Jaque e Toro-Labbé, 2014, 2002). Contudo, nestes cálculos, efeitos relativísticos não foram considerados.

A fim de obter resultados teóricos confiáveis para moléculas contendo átomos da terceira linha, ambas as contribuições relativística e de correlação eletrônica devem ser consideradas baseadas em conjuntos de base para todos os elétrons de qualidade alta.

Sabe-se que mesmo para moléculas da primeira linha a correção relativística escalar pode ser substancial (Feller e colaboradores, 2003). A aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) (Douglas e Kroll, 1974; Hess, 1986) tem sido usada com sucesso para estimar efeitos relativístico escalares.

Neste trabalho, o efeito relativístico escalar molecular foi considerado através do método DKH. O funcional híbrido B3PW91 (Becke *three-parameter for exchange and Perdew–Wang 91 for correlation*) (Perdew, 1992; Becke, 1993) juntamente com os conjuntos de bases não relativístico para todos os elétrons de qualidades dupla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (DZP e QZP) (Camilletti e colaboradores, 2008; Ceolin e colaboradores, 2013), também disponíveis ao nível DKH (Jorge e colaboradores, 2009) e os conjunto DZP e QZP aumentadas (ADZP e AQZP) (Camilletti e colaboradores, 2008; Martins e colaboradores, 2013) para o cobre foram empregados. Aos níveis de teoria não relativístico e relativístico, comprimento de ligação, energia de ligação, energias do HOMO e LUMO, potencial de ionização, afinidade eletrônica, potencial químico, dureza química, índice de eletrofilicidade, e polarizabilidades dos estados fundamentais de aglomerados de cobre

neutros foram calculados (Jorge e colaboradores, 2015) e comparados com dados experimentais e teóricos reportados na literatura.



## **Capítulo 2**

### **Método Hartree-Fock, teoria funcional da densidade e transformação Douglas-Kroll-Hess**

## 2.1 Introdução

A melhor maneira de encontrar orbitais atômicos é solucionar a equação de Schrödinger numericamente. O procedimento original é conhecido como método de campo auto-consistente (*self-consistent field*, SCF) e foi introduzido por D. R. Hartree. Com o objetivo de melhorar a descrição física do procedimento, Fock e Slater incluíram os efeitos de troca eletrônica e assim obtiveram novos orbitais conhecidos como orbitais Hartree-Fock (HF). Neste Capítulo, iremos abordar os principais métodos para determinação de orbitais atômicos e moleculares.

## 2.2 Campo autoconsistente

A suposição atrás da técnica é que qualquer elétron move-se num potencial que é uma média esférica do potencial devido a todos os outros elétrons e o núcleo, e que pode ser expresso como uma única carga centrada no núcleo (essa é a aproximação de campo central; mas esta não assume que a carga tem um valor fixo). Então, a equação de Schrödinger é integrada numericamente para aquele elétron e aquele potencial médio esférico, considerando o fato que a carga total dentro da esfera definida pela posição do elétron varia quando a distância do elétron ao núcleo varia. Esta aproximação supõe que as funções de onda de todos os outros elétrons já são conhecidas de forma que o potencial médio esférico possa ser calculado. Isso, em geral não é verdadeiro, então o cálculo inicia-se a partir de alguma forma aproximada das funções de onda, tal como aproximá-las por funções tipo Slater (*Slater-type functions*, STFs). A equação de Schrödinger para o elétron é então resolvida, e o procedimento é repetido para todos os elétrons do átomo. Ao final dessa primeira rodada de cálculos, tem-se um conjunto de funções de onda melhoradas para todos os elétrons. Essas

funções de onda melhoradas são então usadas para calcular o potencial médio esférico, e o ciclo computacional é repetido até o conjunto melhorado de funções de onda não diferirem significativamente das funções de onda do ciclo precedente. As funções de onda são então autoconsistentes, e são aceitas como aproximações boas para a função de onda verdadeira de átomos de muitos elétrons.

## 2.3 Método Hartree-Fock

A complicação crucial em cálculos de estruturas eletrônicas surge devido à presença da energia potencial entre dois elétrons, a qual depende da separação  $r_{ij}$  entre eles. Num primeiro passo, supõe-se que a função de onda eletrônica verdadeira,  $\Phi$ , possui forma similar à função de onda  $\Phi^0$ , que seria obtida se esse aspecto complicador fosse negligenciado. Isto é,  $\Phi^0$  é uma solução de

$$\hat{H}^0 \Phi^0 = E^0 \Phi^0; \quad \hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \quad (2.1)$$

onde  $\hat{h}_i$  é o Hamiltoniano do caroço para o elétron  $i$ . Esta equação de  $n$  elétrons pode ser separada em  $n$  equações de um elétron, possibilitando escrever imediatamente  $\Phi^0$  como um produto de funções de onda de um elétron da forma  $\phi_a(\mathbf{x}_i; \mathbf{R})$ . Para simplificar a notação, denota-se o spin-orbital ocupado pelo elétron  $i$  (de coordenada  $\mathbf{x}_i$ ) e parametricamente dependendo do arranjo nuclear  $\mathbf{R}$  como  $\phi_a(i)$ . Essa função é solução de

$$\hat{h}_i \phi_a(i) = E_a \phi_a(i), \quad (2.2)$$

onde  $E_a$  é a energia de um elétron no spin-orbital  $a$  neste modelo de elétron independente. Um spin-orbital é o produto de uma função de onda orbital pela função de spin, onde o índice  $i$  representa o conjunto de quatro números quânticos (principal, angular, magnético e spin) e designa um estado quântico. A função de onda total  $\Phi^0$  é o produto de funções de um elétron

$$\Phi^0 = \phi_a(1)\phi_b(2)...\phi_z(n). \quad (2.3)$$

A função  $\Phi^0$  depende de todas as coordenadas eletrônicas e, parametricamente, das posições nucleares.

Como elétrons são férmions a função de onda total deve então ser escrita como um determinante de Slater

$$\Phi^0(\mathbf{x}; \mathbf{R}) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)...\phi_z(n)|, \quad (2.4)$$

onde  $(n!)^{-1/2}$  é o fator de normalização.

## 2.4 A aproximação Hartree-Fock

As repulsões eletrônicas são significativas e devem ser incluídas em qualquer tratamento preciso. No método HF, procura-se por uma função de onda da forma da Eq. (2.4), com as repulsões elétron-elétron tratadas como uma média. Considera-se cada elétron estar movendo no campo dos núcleos e no campo médio dos outros  $n - 1$  elétrons. Os spin-orbitais

que dão a ‘melhor’ função de onda determinantal para  $n$  elétrons são encontrados através da teoria variacional, a qual envolve a minimização da equação

$$\varepsilon = \frac{\int \Phi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \hat{H} \Phi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) d\mathbf{x}}{\int \Phi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \Phi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) d\mathbf{x}}, \quad (2.5)$$

sujeita a restrição dos spin-orbitais serem ortonormais. O valor mínimo de  $\varepsilon$  é identificado como a energia eletrônica para a configuração nuclear selecionada.

A aproximação de Born-Oppenheimer é central para a mecânica quântica. Nossa breve discussão desta aproximação é qualitativa. Desde que os núcleos são mais pesados que os elétrons, eles se movem mais lentamente. Então, dentro de uma aproximação satisfatória, pode-se considerar os elétrons numa molécula movendo-se num campo de núcleos fixos. Nesta aproximação a energia cinética dos núcleos pode ser negligenciada e a repulsão entre os núcleos pode ser considerada como sendo constante. Qualquer constante adicionada a um operador adiciona apenas uma constante aos autovalores e não possui efeito nas autofunções do operador. Desta forma, o Hamiltoniano que descreve o movimento de  $n$  elétrons num campo de  $N$  cargas pontuais é

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a energia eletrostática devido a interação Coulombiana de atração entre os núcleos e os elétrons, e o último termo é a repulsão entre elétrons.

A aplicação deste procedimento leva as equações HF para os spin-orbitais individuais. A equação HF para o spin-orbital  $\phi_a(1)$ , onde tem-se arbitrariamente atribuído elétron 1 ao spin-orbital  $\phi_a$ , é

$$\hat{f}_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1), \quad (2.7)$$

onde  $\varepsilon_a$  é a energia orbital do spin-orbital e  $\hat{f}_1$  é o operador de Fock:

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \left\{ \hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1) \right\}. \quad (2.8)$$

Nesta expressão,  $\hat{h}_1$  é o hamiltoniano do caroço para o elétron 1, a soma é sobre todos os spin-orbitais  $u = a, b, \dots, z$ ,  $\hat{J}_u$  é o operador de Coulomb e  $\hat{K}_u$  é o operador de troca, que são definidos como

$$\hat{J}_u(1) \phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (2.9)$$

$$\hat{K}_u(1) \phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_u(1). \quad (2.10)$$

Os operadores de Coulomb e de troca são definidos em termos de spin-orbitais ao invés das funções de onda espaciais, e têm os seguintes significados: O operador de Coulomb considera a repulsão Coulombiana entre elétrons, e o operador de troca representa a modificação desta energia, que pode ser atribuída aos efeitos de correlação de spin. Segue que a soma na Eq.

(2.8) representa a energia potencial média do elétron 1 devido a presença dos outros  $n-1$  elétrons. Note que por causa de

$$\hat{J}_a(1)\phi_a(1) = \hat{K}_a(1)\phi_a(1),$$

o somatório em (2.8) inclui contribuições de todos spin-orbitais  $\phi_u$ , exceto de  $\phi_a$ .

A energia orbital de um elétron em termos de orbitais espaciais é

$$\varepsilon_s = \int \psi_s^*(1) \hat{h}_1 \psi_s(1) d\tau_1 + \sum_r (2\hat{J}_{sr} - \hat{K}_{sr}),$$

onde

$$\begin{aligned} J_{sr} &= \int \psi_s^*(1) \hat{J}_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_r^*(2) \psi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

é a integral de Coulomb. Similarmente,

$$\begin{aligned} K_{sr} &= \int \psi_s^*(1) \hat{K}_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_s^*(2) \psi_r(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

é a integral de troca.

A soma das energias orbitais não é a energia total do átomo, uma vez que a soma conta todas as interações elétron-elétron duas vezes. Então, para obter a energia total faz-se necessário eliminar os efeitos da contagem dobrada (Atkins e Friedman, 1997)

$$E = 2 \sum_s \varepsilon_s - \sum_{r,s} (2J_{rs} - K_{rs}),$$

onde a soma é sobre todos os orbitais ocupados (cada dos quais é duplamente ocupado numa espécie de camada fechada).

Obtém-se cada spin-orbital resolvendo uma equação da forma da Eq. (2.7) com o correspondente operador de Fock  $\hat{f}_i$ . Entretanto, como  $\hat{f}_i$  depende dos spin-orbitais de todos os outros  $n-1$  elétrons, parece que para resolver as equações HF, deve-se conhecer previamente as soluções. Este dilema é comum em cálculos de estruturas eletrônicas, e é comumente resolvido adotando um procedimento iterativo de solução, e parando quando as novas soluções são autoconsistentes, então, o nome SCF para esta aproximação. Em um procedimento SCF, um conjunto de prova de spin-orbitais é gerado e, então, usado para construir o operador de Fock; as equações HF são resolvidas para obter um novo conjunto de spin-orbitais, que são usados para construir um operador de Fock revisado, e assim por diante. O ciclo de cálculo e reformulação é repetido até um critério de convergência previamente estabelecido ser satisfeito.

O operador de Fock definido na Eq. (2.8) depende de  $n$  spin-orbitais ocupados. Contudo, uma vez que esses spin-orbitais foram determinados, o operador de Fock pode ser tratado como um operador hermitiano bem definido. Como para outros operadores hermitianos (por exemplo, o operador Hamiltoniano), existe um número infinito de autofunções do operador de Fock. Em outras palavras, existe um número infinito de spin-



orbitais  $\phi_u$ , cada um com energia  $\varepsilon_u$ . Na prática, resolve-se o problema para um número finito  $m$  de spin-orbitais  $m \geq n$ .

Os  $m$  spin-orbitais otimizados obtidos no término do procedimento HF SCF são arranjados em ordem de energia orbital crescente, e os  $n$  spin-orbitais de energias mais baixas são chamados de orbitais ocupados. Os  $m-n$  spin-orbitais não ocupados restantes são chamados de orbitais virtuais. O determinante de Slater [da forma apresentada na Eq. (2.4)] composto de spin-orbitais ocupados é a função de onda HF do estado fundamental para a molécula; denotada por  $\Phi_0$ . Ao se ordenar as energias orbitais e analisando os padrões nodais radiais e angulares das partes espaciais dos spin-orbitais, um spin-orbital pode ser identificado como um orbital 1s, um 2s e assim por diante.

## 2.5 Equações de Roothaan

O procedimento HF é relativamente simples de se implementar para átomos, pois sua simetria esférica permite que as equações HF sejam resolvidas numericamente para os spin-orbitais. Entretanto, tal solução numérica não é ainda computacionalmente possível para moléculas. Para tal, faz-se necessário modificar o método. Em 1951, C. C. J. Roothaan e G. G. Hall independentemente usaram um conjunto conhecido de funções de base para expandir a parte espacial dos spin-orbitais. Nesta Seção, a qual limita-se a uma discussão do formalismo HF de camada fechada restrita, será mostrado como esta sugestão transforma as equações HF acopladas num problema matricial, que pode ser resolvido usando manipulações matriciais.

Escreve-se a função espacial  $\psi_a(1)$  ocupada pelo elétron 1 como

$$\hat{f}_1 \psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1), \quad (2.12)$$

onde  $\hat{f}_1$  é o operador de Fock expresso em termos de funções de onda espaciais

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \left\{ 2\hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1) \right\}, \quad (2.13)$$

com os operadores de Coulomb e de troca definidos nas Eqs (2.9) e (2.10), somente em termos de coordenadas espaciais.

Considere um conjunto de  $M$  funções de base,  $\theta_j$  (usualmente consideradas reais), e expresse cada função de onda espacial  $\psi_i$  como uma combinação linear dessas funções

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j, \quad (2.14)$$

onde  $c_{ji}$  são coeficientes desconhecidos. A partir de um conjunto de  $M$  funções de base, pode-se obter  $M$  funções de onda espaciais linearmente independentes, e o problema de calcular funções de onda, transformou-se em um de determinar os coeficientes  $c_{ij}$ .

Quando a expansão (2.14) é substituída na Eq. (2.12), obtém-se

$$\hat{f}_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1). \quad (2.15)$$

Multiplicando ambos os lados desta equação pela função de base  $\theta_i^*(1)$  e integrando sobre  $d\mathbf{r}_1$ , tem-se

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 . \quad (2.16)$$

Como de costume em química quântica, a estrutura de um conjunto de equações torna-se clara se uma notação mais compacta for introduzida. Neste caso, é sensato introduzir a matriz de recobrimento,  $\mathbf{S}$ , com elementos

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 , \quad (2.17)$$

(essa matriz não é em geral a matriz unidade porque as funções de base não são necessariamente ortogonais) e a matriz de Fock,  $\mathbf{F}$ , com elementos

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 . \quad (2.18)$$

Então, a Eq. (2.16) torna-se

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} . \quad (2.19)$$

Essa expressão é uma em um conjunto de  $M$  equações simultâneas (uma para cada valor de  $i$ ), que são conhecidas como equações de Roothaan. Pode-se escrever o conjunto inteiro de equações como uma única equação matricial (Atkins e Friedman, 1997)

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\varepsilon , \quad (2.20)$$

onde  $\mathbf{c}$  é uma matriz  $M \times M$  composta de elementos  $c_{ja}$  e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é uma matriz diagonal  $M \times M$  de energias orbitais  $\varepsilon_a$ .

As equações de Roothaan tem uma solução não trivial somente se a seguinte equação secular for satisfeita

$$\det|\mathbf{F} - \varepsilon_a \mathbf{S}| = 0. \quad (2.21)$$

Esta equação não pode ser resolvida diretamente, porque os elementos de matriz  $F_{ij}$  envolvem integrais de Coulomb e de troca, que dependem das funções de onda espaciais. Portanto, como antes, deve-se adotar uma aproximação SCF, obtendo com cada iteração um novo conjunto de coeficientes  $c_{ja}$ , e continuando até que um critério de convergência tenha sido alcançado.

É instrutivo examinar os elementos de matriz do operador de Fock, para ter uma idéia das dificuldades computacionais de obter funções de onda HF SCF. A forma explícita dos elementos de matriz  $F_{ij}$  é obtida a partir de (2.9), (2.10) e (2.11),

$$\begin{aligned} F_{ij} = & \int \theta_i^*(1) \hat{h}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 \\ & + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_u(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.22)$$

O primeiro termo a direita é uma integral de um elétron que denotaremos por  $h_{ij}$ . Inserção da expansão (2.14) em (2.22), resulta na seguinte expressão para  $F_{ij}$  somente em termos de integrais sobre funções de bases conhecidas

$$\begin{aligned}
 F_{ij} = & h_{ij} \\
 & + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 & - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Introduzindo a seguinte notação para as integrais de dois elétrons sobre as funções de base

$$(ab|cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \tag{2.24}$$

a Eq. (2.23), reduz-se a (Atkins e Friedman, 1997)

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij|lm) - (im|lj)\}. \tag{2.25}$$

Definindo

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu}, \tag{2.26}$$

pode-se reescrever a Eq. (2.25) como

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \{ (ij|lm) - \frac{1}{2} (im|lj) \}. \tag{2.27}$$

Os  $P_{lm}$  são identificados como elementos da matriz densidade, e são interpretados como a densidade eletrônica total na região de recobrimento de  $\theta_l$  e  $\theta_m$ . Os elementos de matriz de um elétron  $h_{ij}$  precisam ser calculados apenas uma vez porque permanecem inalterados durante cada iteração. Entretanto, os  $P_{lm}$ , que dependem dos coeficientes de expansão  $c_{lu}$  e  $c_{mu}$ , precisam ser recalculados a cada iteração. Uma vez que existe da ordem de  $M^4$  integrais de dois elétrons para calcular, então, mesmo pequenos conjuntos de bases para moléculas de tamanho moderado pode rapidamente chegar a milhões. Tornar esses cálculos mais eficientes é um dos desafios em cálculos HF SCF. O problema é um pouco aliviado pela possibilidade que um número de integrais pode ser identicamente zero devido a simetria, algumas integrais não nulas podem ser iguais por simetria, e algumas integrais podem ser muito pequenas porque as funções de base podem estar centradas em núcleos atômicos separados por uma distância grande. Todavia, em geral, existirão muito mais integrais de dois elétrons que podem ser armazenadas na memória do computador, e uma grande parte do trabalho tem sido tentar desenvolver aproximações eficientes para o cálculo de integrais de dois elétrons.

## 2.6 Teoria do funcional da densidade

Os métodos *ab initio* sempre começam com a aproximação HF, em que as equações HF são primeiro resolvidas para obter spin-orbitais, que podem ser usados para construir funções de estado de configuração (*configuration state functions*, CSFs). Atualmente, esses métodos são largamente usados pelos químicos quânticos. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos HF e pós HF que vem crescendo em popularidade na última década é a teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT). Em contraste aos métodos descritos anteriormente, que usam CSFs, a DFT baseia-se no conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a popularidade crescente é que a DFT, que considera a correlação eletrônica, demanda menos tempo computacional que, por exemplo, interação de configurações e teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem. Esta pode ser usada para fazer cálculos de moléculas contendo 100 ou mais átomos em um tempo significativamente menor que estes métodos pós HF. Além disso, para sistemas envolvendo metais *d*, DFT leva a resultados que freqüentemente estão em melhor concordância com o experimento que cálculos HF.

A idéia básica por detrás da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade eletrônica total ( $\rho$ ) (Borman, 1990; Ziegler, 1991). Para um sistema de  $n$  elétrons,  $\rho(\mathbf{r})$  denota a densidade eletrônica total em um determinado ponto  $\mathbf{r}$  do espaço. A energia eletrônica  $E$  é dita ser um funcional de densidade eletrônica, representada como  $E[\rho]$ , no sentido que para uma dada função  $\rho(\mathbf{r})$ , existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para energia foi a base de alguns modelos úteis tal como o método de Thomas-Fermi (que surgiu em 1920 a partir do trabalho de E. Fermi e L. H. Thomas), e o método de HF-Slater ou método  $X\alpha$ , que surgiu a partir do trabalho de J. C. Slater em 1950. Entretanto, foi apenas após 1964 que uma prova formal foi dada (Hohenberg e Kohn, 1964) para o fato que energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica. Desafortunadamente, o teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz a forma com a qual o funcional da energia varia com a densidade: Este afirma somente que tal funcional existe. O próximo passo no desenvolvimento da DFT vem com a derivação de um conjunto de

equações de um elétron a partir da qual em teoria, pode-se obter a densidade eletrônica  $\rho$  (Kohn e Sham, 1965).

Focaremos exclusivamente em sistemas em que elétrons emparelhados possuem os mesmos orbitais espaciais de um elétron (exatamente como na teoria HF restrita). Como foi mostrado por Kohn e Sham, a energia eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de  $n$  elétrons pode ser escrita como

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.37)$$

onde os orbitais espaciais de um elétron  $\psi_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) são os orbitais de Kohn-Sham (KS), que são soluções das equações dadas abaixo. A densidade de carga  $\rho$  do estado fundamental exata numa posição  $\mathbf{r}$  é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.38)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que esses orbitais tenham sido determinados. O primeiro termo na Eq. (2.37) representa a energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos os  $N$  núcleos com índice  $I$  e número atômico  $Z_I$ , o terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  e o último termo é a energia de troca-correlação do sistema, que é também um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. Dos quatro termos, o último é o



único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn nos diz que  $E$  e, portanto,  $E_{XC}$  devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se sabe a forma analítica exata de  $E_{XC}$ , então, utilizam-se formas aproximadas para ele.

Os orbitais KS são encontrados ao se resolver as equações de KS, que podem ser deduzidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons  $E[\rho]$  com a densidade de carga dada pela Eq. (2.38). As equações de KS para os orbitais de um elétron  $\psi_i(\mathbf{r}_1)$  têm a forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.39)$$

onde  $\epsilon_i$  são as energias orbitais de KS e o potencial de troca-correlação,  $V_{XC}$ , é a derivada funcional da energia de troca-correlação

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.40)$$

Se  $E_{XC}$  for conhecido,  $V_{XC}$  pode ser prontamente obtido. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que se compute a densidade  $\rho$  da Eq. (2.38).

As equações KS são resolvidas de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, escolhe-se a densidade de carga  $\rho$  (frequentemente se usa uma superposição de densidades atômicas para sistemas moleculares). Usando alguma forma aproximada (que é fixada em todas as iterações) para a dependência do funcional  $E_{XC}$  com a densidade  $\rho$ , calcula-se  $V_{XC}$  como uma função de  $\mathbf{r}$ . Resolve-se o conjunto de equações KS para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Este conjunto é usado para computar uma densidade melhorada a partir da Eq. (2.38), e o

processo é repetido até que a densidade e energia de troca-correlação tenham convergido dentro de alguma tolerância. Então, a energia eletrônica é determinada a partir da Eq. (2.36).

Os orbitais KS de cada iteração podem ser encontrados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. No último caso, resolvem-se as equações KS para encontrar os coeficientes da expansão do conjunto de bases. Como no método HF, uma variedade de conjuntos de funções de base pode ser usada e a experiência rica obtida em cálculos HF pode ser útil na escolha de conjuntos de bases DFT. O tempo computacional necessário para um cálculo DFT varia com a terceira potência do número de funções de base.

Vários esquemas diferentes têm sido desenvolvidos para obter formas aproximadas para o funcional de energia de troca-correlação. A principal fonte de erro na DFT usualmente surge a partir da natureza aproximada de  $E_{XC}$ . Na aproximação de densidade local (*local density approximation*, LDA),

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.41)$$

onde  $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia de troca-correlação por elétron num gás de elétrons homogêneo de densidade constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito no qual há uma distribuição contínua e uniforme de carga positiva para manter a eletro-neutralidade.

A expressão acima para a energia de troca-correlação é claramente uma aproximação, pois nem cargas positivas e nem cargas negativas estão uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, freqüentemente se adiciona uma correção não-local envolvendo o gradiente de  $\rho$  na energia de troca-correlação

da Eq. (2.41). A LDA com correções não-locais parece ser um dos métodos DFT mais preciso e eficiente em cálculos que envolvem complexos de metais-*d*.

Para moléculas com camada aberta e geometrias moleculares perto da dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*local-spin-density approximation*, LSDA) dá melhores resultados que a LDA. Enquanto que na LDA, elétrons com spins opostos emparelhados um com o outro tem o mesmo orbital KS espacial, a LSDA permite tais elétrons terem diferentes orbitais KS espaciais.

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que  $\rho$  varie pouco com a posição. O integrando na expressão para  $E_{xc}^{LDA}$ , Eq. (2.41), é uma função somente de  $\rho$ , e o integrando de  $E_{xc}^{LSDA}$  é um funcional somente de  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$ . Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA para a variação da densidade eletrônica com a posição. Eles fazem isso incluindo os gradientes de  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$  no integrando. Portanto,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

onde  $f$  é alguma função das densidades de spin e de seus gradientes. As letras GGA significam aproximação do gradiente generalizado (*generalized-gradient approximation*, GGA).  $E_{xc}^{GGA}$  é usualmente separado em partes de troca e de correlação, as quais são modeladas separadamente

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.43)$$

Alguns funcionais de troca  $E_x$  de gradiente generalizado comumente usados são os de Perdew e Wang de 1986, denotado por PW86 e o de Becke de 1988, denotado por B. A forma explícita para o funcional de troca B ( $E_x^B$ ) é

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.44)$$

onde  $\chi_\sigma \equiv |\nabla \rho^\sigma| / (\rho^\sigma)^{4/3}$ ,  $\sinh^{-1} x = \ln \left[ x + (x^2 + 1)^{1/2} \right]$ ,  $b$  é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 u.a., que foi determinado ajustando energias de troca HF conhecidas (que são próximos a energias de troca de KS) de vários átomos e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[ (\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] d\mathbf{r}. \quad (2.45)$$

Funcionais de correlação de gradiente generalizado  $E_c$  comumente usados incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP) e o de Perdew de 1986 (P86). Os funcionais de troca B e de correlação P86 formam o funcional não híbrido largamente usado BP86.

Funcionais de troca-correlação híbridos são comumente usados. Um funcional híbrido mistura o funcional de energia de troca com funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. Por exemplo, o funcional híbrido popular B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros) é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exato} + a_x E_x^B + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}, \quad (2.46)$$

onde  $E_x^{exacto}$  (que as vezes é denotado por  $E_x^{HF}$ , desde que este usa uma definição de HF para  $E_x$ ) é dado por  $-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle$ ,  $E_c^{VWN}$  representa o funcional da energia de correlação dado por Vosko, Wilk e Nusair (VWN 1980). Os valores dos parâmetros  $a_o = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  foram ajustados de modo a fornecerem boas energias de atomização molecular experimental.

Neste Trabalho, utilizamos o funcional B3PW91, que usa na Eq. (2.46) a correlação não local fornecida por Perdew/Wang 91 no lugar de  $E_c^{LYP}$ .

## 2.7 Transformação Douglas Kroll-Hess

Algumas aproximações não relativísticas usadas para resolver problemas físicos podem ser pouco afetadas pelos chamados efeitos relativístico, isto é, seus resultados numéricos podem não desviar significativamente de uma descrição relativística correta. Por exemplo, é o caso da aplicação da mecânica newtoniana à movimentos de objetos na vida diária. No entanto, existem muitas situações físicas onde o desvio de uma descrição não relativística de um valor experimental não pode ser negligenciado. Em tais casos, é desejável capturar o efeito relativístico numérico com uma teoria “quase-relativística”, que é tão consistente quanto possível com os princípios fundamentais da física. Há cerca de 30 anos atrás percebeu-se que tal situação surgiu na química de elementos pesados (Bagus e colaboradores, 1975; Pyykkö, 1988). Para o cálculo do efeito relativístico numérico em sistemas moleculares, a química quântica relativística tem sido desenvolvida desde então.

Esta formulação usa o Hamiltoniano de Dirac para um elétron

$$\hat{h}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)c^2 + V_{nuc}, \quad (2.47)$$

onde a matriz de Dirac pode ser representada como de costume, isto é,  $\boldsymbol{\alpha}$  é um vetor tridimensional contendo a matriz de spin de Pauli,  $\beta$  é uma matriz diagonal com elementos (1, 1, -1, -1),  $c$  é a velocidade da luz e  $V_{nuc}$  o potencial externo. As matrizes têm que cumprir certas relações a fim de satisfazer a equação básica da mecânica quântica, isto é, a equação de movimento  $\hat{h}_D \psi_R = i \partial \psi_R / \partial t$ . Estas relações requerem que  $\boldsymbol{\alpha}$  e  $\beta$  sejam pelo menos uma matriz quatro por quatro. Portanto, a função de onda correspondente é um vetor com quatro componentes, chamado de 4-spinors, onde  $\psi_R$  contém quatro componentes para caracterizar o estado quântico de um elétron. As duas componentes mais baixas ( $\psi_S$ ) são geralmente pequenas comparadas com as duas componentes mais altas ( $\psi_L$ ) para cargas nucleares menores que  $Z=100$  (ambas,  $\psi_S$  e  $\psi_L$ , são vetores de duas componentes: 2-spinors); por esta razão elas são chamadas componentes pequena ( $\psi_S$ ) e grande ( $\psi_L$ ) do spinor, respectivamente. É importante notar que os termos fora da diagonal das três matrizes 4x4 em  $\boldsymbol{\alpha}$  acoplam os componentes pequeno e grande

O Hamiltoniano de Dirac é agora aplicado como um substituto para o operador de um elétron de Schrödinger no Hamiltoniano eletrônico para  $n$  elétrons e  $N$  núcleos atômicos na forma de primeira quantização,

$$\hat{H}_{el,D} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{D,i} + \sum_{i<j}^N \hat{g}_{ij}, \quad (2.48)$$

com os operadores de interação elétron-núcleo e elétron-elétron dados por

$$V_{nuc,i} = \sum_{j=1}^N \frac{-Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.49)$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.50)$$

para as interações de Coulomb instantâneas entre núcleos e elétrons pontuais.

A principal desvantagem dos métodos de quatro componentes surge a partir de um problema conceitual. É a ocorrência dos estados positrônicos, que são estados com energias negativas separados por cerca de  $-2c^2$  dos estados eletrônicos ligados. A conotação positrônico sugere que há um significado físico inerente a esse estado. O oposto, contudo, é o caso: O Hamiltoniano de Dirac na Eq. (2.48) restringe o tratamento da mecânica quântica para sistemas químicos típicos num certo intervalo de energia; processo de criação de partícula não precisa ser considerado e o número de partículas não troca. Além disso, pósitrons caracterizariam energias positivas, mas os estados positrônico têm energias negativas. Por último, mas não menos importante, nos cálculos reais os estados de energias negativas são geralmente representados por funções tipo Gaussianas (*Gaussian-Type Functions*, GTFs) locais, que não descrevem adequadamente tais estados do contínuo [lembre-se que o potencial elétron-núcleo externo no Hamiltoniano eletrônico da Eq. (2.48) só é atrativo para estados (ligados) eletrônicos por causa do sinal negativo na Eq. (2.49) decorrente da carga negativa dos elétrons]. Portanto, os estados positrônicos não possuem significado físico e são artefatos problemáticos na química quântica relativística de quatro componentes.

Seria desejável substituir a teoria de quatro componentes por uma aproximação de mesma precisão, mas sem fazer qualquer referência aos estados de energia negativa. Dois tipos diferentes de tais aproximações de “redução” têm sido desenvolvidos: técnicas de eliminação e de transformação (Wolf e colaboradores, 2002; Reiher e colaboradores, 2005). Uma vez que os esquemas de eliminação não são perfeitos quando os operadores são

dependentes da energia (caso contrário, a aproximação de ordem mais baixa é usada), eles parecem ser menos elegantes a partir de um ponto de vista formal que os esquemas de transformação, embora eles sejam numericamente muito eficientes na prática (Van Lenthe e colaboradores, 1993; Chang e colaboradores, 1986).

As técnicas de transformação visam uma diagonalização em forma de bloco do Hamiltoniano de Dirac (Reiher, 2006)

$$h_{bd} = U h_D U^\dagger = \begin{pmatrix} h_+ & 0 \\ 0 & h_- \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

a fim de obter um Hamiltoniano na forma de bloco superior  $h_+$  de dimensão reduzida, que é apropriado somente para a descrição relativística de elétrons (o bloco mais baixo  $h_-$ , que é responsável pelos estados de energias negativas, é simplesmente negligenciado). Ver Fig. 1 para uma representação gráfica.

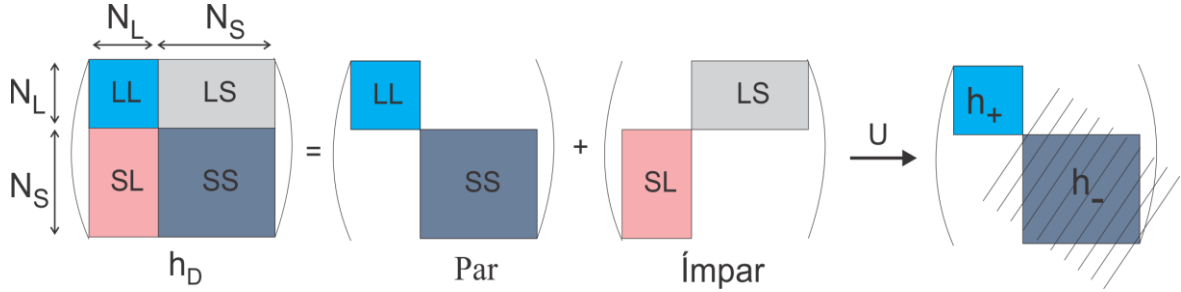
Por uma questão de simplicidade, a transformação unitária na Eq. (2.51) foi aplicada para o Hamiltoniano de Dirac de um elétron num campo externo. A generalização para um número de partículas arbitrário pode ser derivada em termos da formulação do produto tensorial usual para a construção do Hamiltoniano de muitas partículas.

A transformação linear  $U$  é escolhida ser unitário, a fim de preservar a normalização de estados bem como o espectro do Hamiltoniano. A função de onda de quatro componentes transformada é então obtida como (Reiher, 2006),

$$\phi = U\psi$$



$$= U \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{LL}\psi_L & U_{LS}\psi_S \\ U_{SL}\psi_L & U_{SS}\psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_L \\ \phi_S \end{pmatrix}, \quad (2.52)$$



**Figura 1.** Representação esquemática do Hamiltoniano de Dirac em uma base dada com  $N_L$  funções de base para  $\psi_L$  e  $N_S$  funções de base para a expansão de  $\psi_S$ . O esquema também demonstra como o Hamiltoniano de Dirac pode ser decomposto em uma soma de operadores par, isto é, bloco diagonal, e ímpar, fora da diagonal. Bloco  $h_-$  não será calculado.

com  $\phi_S = 0$  para estados eletrônicos. A equação da mecânica quântica básica de movimento para um elétron relativístico nesta formulação é obtida como,

$$h_+ \phi_L = i \frac{\partial \phi_L}{\partial t}, \quad (2.53)$$

ou na forma estacionária para  $h_+$  independente de  $t$ ,

$$h_+ \phi_L = E_+ \phi_L. \quad (2.54)$$

A técnica de transformação mais importante é chamada de método DKH.

Para a derivação do Hamiltoniano DKH é obrigatório tratar explicitamente  $U$  como uma transformação de Fody-Wouthuysen de partícula livre.

Utilizando transformações apropriadas, pode-se mostrar que o Hamiltoniano DKH de segunda ordem (*second-order* DKH, DKH2), que foi utilizado nesse trabalho, no espaço dos momentos tem a seguinte forma (Jansen e Hess, 1989)

$$h_{D2} = \beta E_p + \varepsilon_1 - \beta \left( W_1 E_p W_1 + \frac{1}{2} \{W_1^2, E_p\} \right), \quad (2.55)$$

onde  $W_1$  é uma matriz anti-Hermitiana (Jansen e Hess, 1989) e

$$E_p = \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2},$$

$$\varepsilon_1 = A(V_{ext} + R V_{ext} R)A,$$

onde

$$A = \sqrt{\frac{E_p + m}{2E_p}},$$

$$R = \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}}{E_p + m}$$

e  $V_{ext}$  é o potencial externo.

## **Capítulo 3**

### **Funções de base e bases**

### 3.1 Introdução

Em princípio, um conjunto completo de funções de base deve ser usado para representar exatamente os spin-orbitais, e o uso de um número infinito de funções resultaria numa energia HF igual àquela dada pela expressão variacional [Eq. (2.5)]. Essa energia limite chama-se limite HF. O limite HF não é a energia do estado fundamental exata da molécula, porque esta ainda ignora efeitos de correlação eletrônica. Como um conjunto de base infinito não é computacionalmente praticável, sempre se usa um conjunto finito, e o erro devido a incompleteza do conjunto de bases é chamado de erro de truncamento de conjunto de bases. A diferença entre o limite HF e a energia computacional mais baixa num cálculo SCF é uma medida do erro de truncamento de um conjunto de bases. Portanto, uma consideração computacional chave é manter o número de funções de base baixo (para minimizar o número de integrais de dois elétrons a serem avaliadas), que devem ser escolhidas sabiamente (para minimizar o esforço computacional para o cálculo de cada integral), e atingir um erro de truncamento de conjunto de bases pequeno. Neste Capítulo, iremos abordar as funções de bases e os conjuntos mais usados atualmente pelos químicos quânticos.

### 3.2 Funções tipo Slater

Uma escolha de funções de base para usar na Eq. (2.14) são as STFs. Um conjunto de STFs com todos os valores inteiros permitidos de  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  (números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente) e todos os valores positivos dos expoentes orbitais,  $\zeta$ , o parâmetro que aparece na parte radial da STF ( $\psi \propto e^{-\zeta r}$ ) forma um conjunto completo. Na prática, apenas um número pequeno de todas funções possíveis é usado. Os melhores valores

de  $\zeta$  são determinados ajustando STFs para as funções de onda atômicas computadas numericamente. Para cálculos SCF atômicos, funções de base STF são centradas no núcleo atômico. Para espécies diatômicas ou poliatômicas, STFs são centrados em cada átomo. Entretanto, cálculo SCF em moléculas com três ou mais átomos é impraticável devido às inúmeras integrais de dois elétrons ( $ab|cd$ ) envolvendo STFs que aparecem. De fato, o problema das integrais bi-eletrônicas já foi considerado um dos maiores problemas em química quântica.

### 3.3 Funções tipo Gaussianas

A introdução de GTFs por Boys (1950) tornou computacionalmente possível cálculos *ab initio* moleculares. Gaussianas cartesianas são funções da forma

$$\theta_{ijk}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c|^2}, \quad (3.1)$$

onde  $(x_c, y_c, z_c)$  são as coordenadas cartesianas do centro da Gaussiana em  $\mathbf{r}_c$ ;  $(x_1, y_1, z_1)$  são as coordenadas cartesianas de um elétron em  $\mathbf{r}_1$ ;  $i$ ,  $j$  e  $k$  são inteiros não-negativos; e  $\alpha$  é um expoente positivo. Quando  $i = j = k = 0$ , a Gaussiana cartesiana é do tipo  $s$ ; quando  $i + j + k = 1$ , esta é do tipo  $p$ ; quando  $i + j + k = 2$ , a Gaussiana é do tipo  $d$ , e assim por diante. Existem seis Gaussianas tipo  $d$ . Se preferir, pode-se usar ao invés de seis combinações dessas Gaussianas, cinco delas tendo o comportamento angular de cinco orbitais hidrogenóides  $3d$  reais e a sexta sendo esfericamente simétrica como uma função  $s$ . Gaussianas esféricas, na qual fatores como  $x_1 - x_c$  são substituídos por harmônicos esféricos, também são usadas.

A principal vantagem de GTFs é que o produto de duas Gaussianas em centros diferentes é equivalente a uma única função Gaussiana centrada num ponto entre os dois centros. Portanto, integrais bi-eletrônicas de três ou quatro centros atômicos diferentes podem ser reduzidas a integrais de dois centros, que são mais fáceis de serem avaliadas. Entretanto, existe também uma desvantagem de se usar funções GTFs, a saber: Um orbital atômico hidrogenóide  $1s$  possui um *cusp* na posição do núcleo atômico. Uma STF com  $n=1$  também forma um *cusp* neste ponto, enquanto que uma GTF não. Uma vez que a GTF fornece uma representação mais pobre dos orbitais em regiões próximas ao núcleo atômico, uma base maior deve ser usada para atingir uma acurácia comparável àquela obtida a partir de STFs.

### 3.4 Gaussianas contraídas

Para remediar o problema descrito no final da subseção anterior, várias GTFs são freqüentemente agrupadas para formar o que se conhece como funções Gaussianas contraídas. Em particular, toma-se cada Gaussiana contraída,  $\chi$ , como uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas,  $g$ , centradas no mesmo núcleo atômico

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i, \quad (3.2)$$

com os coeficientes de contração  $d_{ji}$  e os parâmetros caracterizando  $g$  mantidos fixos durante os cálculos. Os orbitais espaciais são então expandidos em termos das Gaussianas contraídas

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j. \quad (3.3)$$

O uso de funções contraídas ao invés de Gaussianas primitivas reduz o número de incógnitas  $c_{ji}$  a serem determinados num cálculo HF. Por exemplo, se cada Gaussianiana contraída é composta por três primitivas a partir de um conjunto de 30 funções de base primitivas, então, enquanto que a expansão na Eq. (2.14) envolve 30 incógnitas  $c_{ji}$ , a expansão correspondente na Eq. (3.3) tem apenas 10 incógnitas. Esta redução no número de coeficientes leva a uma economia de tempo computacional grande com uma perda pequena de acurácia se as Gaussianas contraídas forem escolhidas apropriadamente.

### 3.5 Base mínima

Faz-se necessário investigar como as Gaussianas primitivas e as contraídas são construídas. Na maioria das aplicações, um conjunto de funções de base é escolhido e um cálculo SCF atômico é executado, resultando num conjunto otimizado de expoentes para as funções de base, que pode então ser usado em cálculos de estruturas moleculares. O tipo mais simples de conjunto de bases é um conjunto de base mínima, no qual uma função é usada para representar cada um dos orbitais atômicos. Um conjunto de base mínima inclui uma função para cada um dos átomos H e He (orbital  $1s$ ); cinco funções de base para cada um dos átomos de Li até o Ne (uma para cada orbital  $1s$  e  $2s$ , e três  $2p$ ); nove funções para cada um dos átomos de Na até Ar, e assim por diante. Por exemplo, um conjunto de base mínima para  $H_2O$  consiste de sete funções, que incluem duas funções de base para representar os dois orbitais  $H1s$ , e uma função de base para cada orbital  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  do oxigênio. Sabe-se que um cálculo com esse tipo de conjunto de bases resulta em funções de onda e energias que

não estão tão próximas do limite HF. Cálculos acurados necessitam de um conjunto de bases maior.

### 3.6 Bases dupla zeta e estendida

Obtém-se uma melhora significativa utilizando um conjunto de bases dupla zeta (DZ), onde cada função de base no conjunto de base mínima é substituída por duas funções de base. Comparado com o conjunto de base mínima, o número de funções de base foi dobrado, e com este o número de coeficientes  $c_{ji}$  da expansão a serem determinados variacionalmente. Um conjunto de bases DZ para H<sub>2</sub>O envolveria 14 funções de base. Num conjunto de bases tripla zeta (TZ) usam-se três funções de base para representar cada orbital atômico.

### 3.7 Base de valência separada

Um conjunto de base de valência separada (*split-valence*, SV) é um compromisso entre a falta de adequação de um conjunto de base mínima e a demanda computacional de conjuntos de bases DZ e TZ. Cada orbital atômico de valência é representado por duas ou três funções de base enquanto que cada orbital atômico da camada interna é representado por uma única função de base. Por exemplo, em um cálculo SCF atômico do carbono usando Gaussianas contraídas SV-DZ, existe uma função contraída representando o orbital 1s, duas representando o orbital 2s, e duas para cada um dos três orbitais 2p.

### 3.8 Funções de polarização



Os conjuntos de bases descritos até agora ignoram possíveis contribuições de funções que representam orbitais para o qual o valor do número quântico  $l$  é maior que o valor máximo considerado na teoria de valência elementar. Entretanto, quando as ligações são formadas em moléculas, orbitais atômicos são distorcidos (ou polarizados) pelos átomos adjacentes. Pode-se considerar esta distorção incluindo funções de base representando orbitais com valores de  $l$  mais altos. Por exemplo, a inclusão de funções de base tipo  $p$  pode modelar razoavelmente bem a distorção de um orbital  $1s$ , e funções tipo  $d$  são usadas para descrever distorções de orbitais  $p$ . A adição de funções de polarização num conjunto de bases DZ, resulta em um conjunto de bases designado por DZP. Por exemplo, numa base DZP para o metano, adicionam-se conjuntos de três funções  $2p$  e cinco ou seis  $3d$  para cada átomo de hidrogênio e carbono, respectivamente.

Uma aproximação para a construção de um conjunto de Gaussianas contraídas é fazer um ajuste de mínimos quadrados de  $N$  Gaussianas primitivas para um conjunto de STFs, que foram otimizadas num cálculo SCF atômico. Por exemplo, um cálculo SCF para o carbono é realizado usando STFs e um outro para encontrar as melhores Gaussianas contraídas que ajustem as STFs  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$ . Então, faz-se um cálculo SCF subsequente do metano usando essas Gaussianas. A expansão de uma STF em termos de  $N$  Gaussianas primitivas é chamada STO-NG. Uma escolha comum é  $N = 3$ , resultando num conjunto de Gaussianas contraídas chamado de STO-3G. Alternativamente, um cálculo atômico SCF pode ser realizado usando uma base relativamente grande de Gaussianas primitivas. Este procedimento resulta num conjunto de expoentes de Gaussianas otimizadas ( $\alpha$ ) tão bem como coeficientes  $c_{ji}$  SCF determinados variacionalmente para as primitivas de cada orbital espacial  $\psi_i$ . Os expoentes e coeficientes otimizados das Gaussianas primitivas podem então ser usados para obter conjuntos de bases Gaussianas contraídas, que serão usadas em cálculos moleculares. No esquema de contração  $(4s)/[2s]$  (Huzinaga, 1965), usam-se quatro Gaussianas primitivas tipo

$s$  para construir duas funções contraídas para o átomo de hidrogênio. Como em muitos esquemas de contração, a primitiva mais difusa (aquela com o menor valor do expoente  $\alpha$ ) é deixada sem contrair e cada das primitivas restantes aparece em apenas uma Gaussiana contraída, ou seja, no esquema  $(4s)/[2s]$ , três das primitivas são usadas para formar uma função do conjunto de bases de Gaussianas contraídas.

No esquema de contração  $(9s5p)/[3s2p]$  (Dunning, 1970), nove Gaussianas primitivas tipo  $s$  e cinco tipo  $p$  (otimizadas num cálculo atômico SCF para os elementos da segunda linha) são contraídas para três e duas funções de base, respectivamente. Usualmente, este esquema de contração resulta num conjunto de bases de valência separada contendo uma função de base representando o orbital  $1s$  da camada interna, duas funções de base para o orbital de valência  $2s$ , e duas para cada um dos três orbitais  $2p$ . Portanto, este procedimento reduz o número total de funções de base de 24 (cinco primitivas tipo  $p$  para cada  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ , e nove primitivas tipo  $s$ ) para nove. Esta redução representa um decréscimo substancial no tempo computacional devido a redução no número de coeficientes da expansão de cada orbital molecular.

Outros esquemas de contração também têm sido utilizados. No conjunto de bases 3-21G (Hehre e colaboradores, 1986), usa-se uma Gaussiana contraída composta de três primitivas para representar cada orbital atômico da camada interna. Cada orbital da camada de valência é representado por duas funções, uma Gaussiana contraída a partir de duas primitivas e uma única primitiva (em geral difusa). Inicialmente, as primitivas são otimizadas num cálculo SCF prévio para os átomos e, então, os conjuntos contraídos são usados no cálculo molecular. O conjunto de bases 6-31G\* adiciona a cada átomo pesado seis funções de polarização tipo  $d$  a base de valência separada 6-31G. Ao se adicionar mais um asterisco na função 6-31G\*, obtém-se a base 6-31G\*\*, que significa a adição de mais um conjunto de três funções de polarização tipo  $p$  para cada átomo de hidrogênio.

Aqui, deve-se ressaltar que todos os conjuntos de bases Gaussianas utilizados neste trabalho contêm funções de polarização.

### 3.9 Funções difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se essas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d, que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

Os conjuntos 3-21+G; 6-31+G\* são formadas a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G\* pela adição de quatro funções altamente difusas ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) em cada átomo pesado. Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G\* também incluem uma função  $s$  altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

Nosso conjunto de bases A5ZP (de Oliveira e Jorge, 2008), que incluem funções difusas, foi utilizado para calcular polarizabilidade e hiperpolarizabilidade de dipolo de várias moléculas.

Nos cálculos de afinidade eletrônica e polarizabilidades, utilizamos um conjunto de bases contendo funções difusas.

### 3.10 Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado

Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método coordenada geradora HF (*generator coordinate* HF, GCHF), que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de funções tipo GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares (da Silva e Trsic, 1996; Jorge e Martins, 1998; Jorge e Fantin, 1999; Jorge e Franco, 2000; Mohallem e colaboradores, 1986; Jorge e Muniz, 1999; Jorge e Aboul Hosn, 2001; Custódio e colaboradores, 1992; Custódio e Goddard, 1993).

Jorge e de Castro (1999) introduziram uma modificação no método GCHF, que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora,  $\Omega$ , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três seqüências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, I \\ \Omega'_{\min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = I+1, \dots, L \\ \Omega''_{\min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = L+1, \dots, K. \end{cases} \quad (3.4)$$

Tal procedimento foi denominado método coordenada geradora HF melhorado. Agora, para um dado valor de  $K$ , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq. (3.4) é três vezes maior que o do método GCHF original.

Deve-se observar que o uso da Eq. (3.4) faz com que uma malha de pontos de discretização  $\{\Omega_k\}$  não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usam-se três seqüências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

No Capítulo 4, apresentaremos os resultados obtidos neste trabalho.

## **Capítulo 4**

### **Resultados e discussão**

## 4.1 Introdução

Aos níveis de teoria não relativístico e DKH, comprimento de ligação, energia de ligação, energias do HOMO e LUMO, potencial de ionização, afinidade eletrônica, potencial químico, dureza química, índice de eletrofilicidade, e polarizabilidades dos estados fundamentais de aglomerados de cobre neutros foram calculados e comparados com dados experimentais e teóricos reportados na literatura. Efeitos relativísticos escalares destas propriedades foram estimados utilizando os conjuntos de bases não relativísticos (DZP e QZP) (Camiletti e colaboradores, 2008) e relativístico (DZP-DKH e QZP-DKH) (Jorge e colaboradores, 2009).

## 4.2 Detalhes computacionais

Todos os cálculos foram realizados com o código Gaussian 09 (Frisch, 2009).

Através dos cálculos, os conjuntos de bases DZP, ADZP, QZP, AQZP e DZP-DKH, QZP-DKH e AQZP-DKH foram usados juntamente com os Hamiltonianos não relativístico e relativístico DKH2 (Jansen e Hess, 1989), respectivamente.

Inicialmente, aos níveis de teoria B3PW91/DZP e DKH2-B3PW91/DZP-DKH, as geometrias de equilíbrio de uma molécula foram determinadas e, então, a partir dessas geometrias otimizadas, as outras propriedades foram calculadas usando os conjuntos de bases de qualidade QZ.

Dentro do contexto da teoria DFT, o potencial de ionização (*ionization potential*,  $IP$ ) e a afinidade eletrônica (*electron affinity*,  $EA$ ) podem ser calculados como (Parr e Yang, 1989)

$$IP = E(N-1) - E(N) \quad (4.1)$$

e

$$EA = E(N) - E(N+1), \quad (4.2)$$

onde  $E(N-1)$ ,  $E(N)$  e  $E(N+1)$  são as energias dos sistemas contendo  $(N-1)$ ,  $N$  e  $(N+1)$  elétrons.

O potencial químico ( $\mu$ ) (Parr e Pearson, 1989) e dureza química ( $\eta$ ) (Parr e Pearson, 1983) (descritores de reatividade) são determinados em termos do  $IP$  e  $EA$  como

$$\mu = -(IP + EA)/2 \quad (4.3)$$

e

$$\eta = (IP - EA)/2. \quad (4.4)$$

O índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ) é definido como (Parr e colaboradores, 1999; Chattaraj e colaboradores, 2006; Parthasarathi e colaboradores, 2006)

$$\omega = \mu^2/2\eta. \quad (4.5)$$

A energia de ligação (*binding energy*,  $BE$ ), ou energia de atomização total, é calculada como

$$BE = wE_{Cu} - E_{Cuw}. \quad (4.6)$$

A polarizabilidade de dipolo média e a anisotropia da polarizabilidade são, respectivamente, definidas como

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy})/3, \quad (4.7)$$

$$\Delta\alpha = (1/2)^{1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2}, \quad (4.8)$$

onde  $\bar{\alpha}$  é a polarizabilidade de dipolo média e  $\Delta\alpha$  é a anisotropia da polarizabilidade elétrica estáticas.

Das Eqs. (4.3) e (4.4), fica claro que o *IP* e a *EA* são fundamentais para uma estimativa confiável do potencial químico e da dureza química. Estas propriedades são sensíveis aos funcionais usados em cálculos DFT. Na luz desta informação e como o funcional B3PW91 tem sido aplicado com sucesso em cálculos não relativísticos de *IP* e *EA* de sistemas atômicos e moleculares (Jaque, 2002, 2013), este funcional parece ser uma escolha natural.

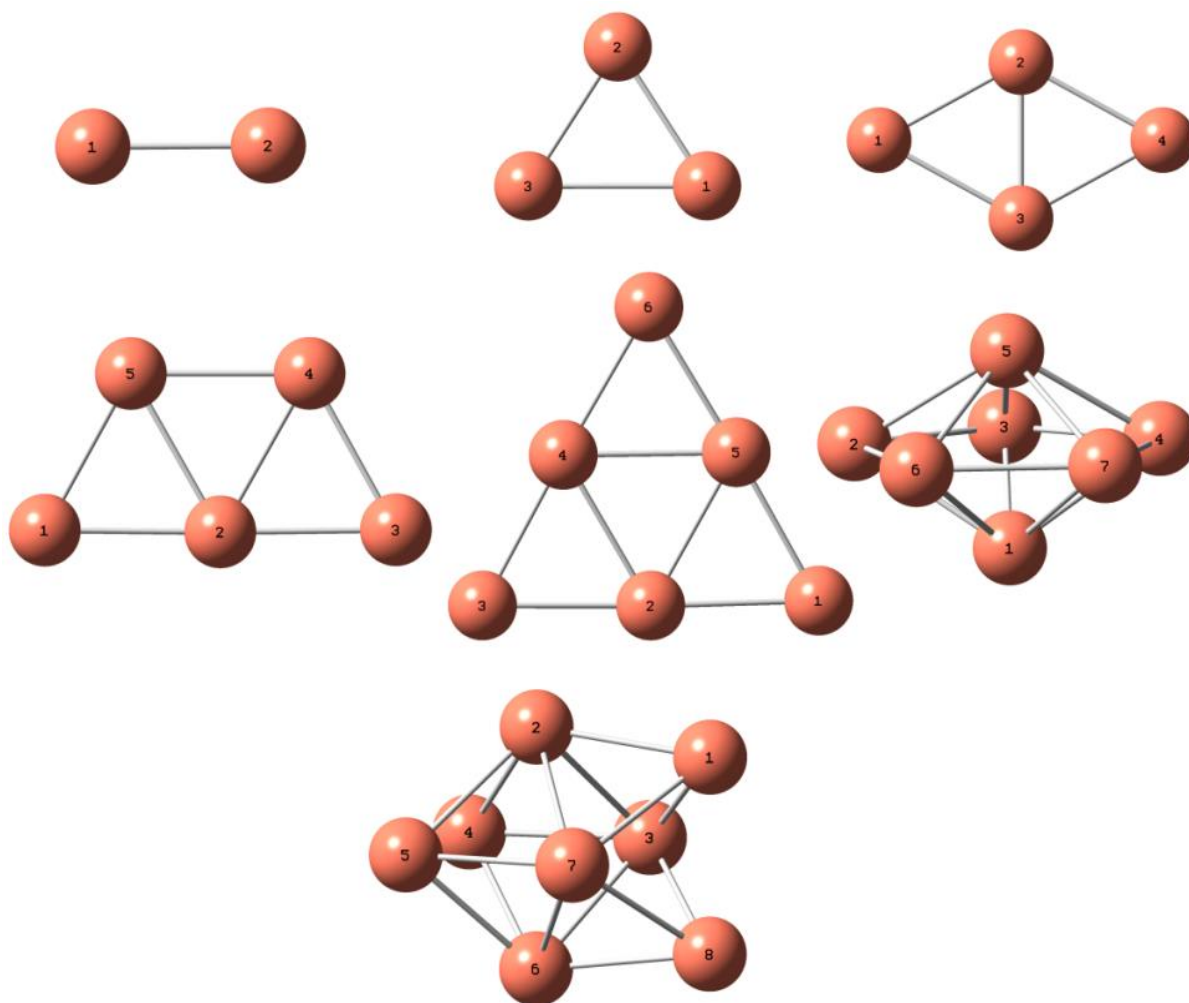
### 4.3 Estruturas dos aglomerados de cobre

Tabela 4.1 mostra os comprimentos de ligação obtidos a partir de níveis de teoria diferentes para os estados fundamentais dos aglomerados de até oito átomos. As multiplicidades de spin são singletos e dubletos para os aglomerados com números par e ímpar de átomos, respectivamente. As estruturas dos estados fundamentais otimizadas mostram que Cu<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub> até Cu<sub>6</sub> e Cu<sub>7</sub> até Cu<sub>8</sub> são, respectivamente, sistemas de uma, duas e três dimensões (ver Figura 2).

O dímero de cobre é um dos dímeros de metais de transição mais estudados, tanto teoricamente como experimentalmente. O comprimento de ligação B3PW91/LANL2DZ é 2,254 Å (Jaque e Toro-Labbé, 2002), enquanto que o procedimento B3PW91/DZP fornece



2,2496 Å. O comprimento de ligação obtido com os dois cálculos não relativísticos superestimam o valor experimental de 2,2197 Å (Lide, 1994) por 0,03 Å. Esta discrepância é devido à negligência de efeitos relativísticos escalares porque, para o dímero de cobre, o efeito spin



**Figura 2** Estruturas dos estados fundamentais dos aglomerados de cobre neutros ( $\text{Cu}_w$ ,  $w=2-8$ )

órbita de primeira ordem é pequeno, desde que os momentos angulares orbital e de spin eletrônico totais são zero. Por outro lado, nossos cálculos relativísticos do estado fundamental do  $\text{Cu}_2$  mostram uma contração de 0,03 Å para o comprimento de ligação. Portanto, a inclusão de efeitos relativísticos deixa a distância de ligação DKH2-B3PW91/DZP-DKH em excelente concordância com o resultado experimental. Para  $\text{Cu}_2$ , deve também ser mencionado que a concordância entre as frequências harmônicas vibracionais teórica e experimental (264,55

$\text{cm}^{-1}$ ) melhora indo de B3PW91/QZP (254,82  $\text{cm}^{-1}$ ) para DKH2-B3PW91/QZP-DKH (269,87  $\text{cm}^{-1}$ ) (Jorge e colaboradores, 2015). A partir destes resultados e de nossa experiência com cálculos relativísticos, sugerimos uma estratégia pragmática para os cálculos de aglomerados de cobre: Inicialmente, otimizar a geometria ao nível DZ e, então, computar energias e polarizabilidades ao nível QZ.

A partir da Tabela 4.1, fica claro que o comprimento de ligação sempre diminui indo do conjunto de bases de valência LANL2DZ para o conjunto de bases para todos os elétrons DZP. Este decréscimo é pequeno para o dímero (0,004 Å), mas aumenta para outros aglomerados e alcança 0,16 Å para o trímero. Por outro lado, uma redução sistemática de aproximadamente 0,03 Å é observada quando efeitos relativísticos são incluídos. Esses resultados mostram a importância de considerar efeitos relativísticos juntamente com um conjunto de bases para todos os elétrons para obter estruturas de aglomerados de cobre confiáveis.

De  $\text{Cu}_2$  até  $\text{Cu}_8$ , a média dos comprimentos de ligação Cu–Cu ( $\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$ ) ao nível DKH2-B3PW91/DZP-DKH são, respectivamente, 2,219, 2,347, 2,343, 2,352, 2,354, 2,414 e 2,440 Å (Jorge e colaboradores, 2015). A variação de  $\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$  com  $w$  mostra claramente transições estruturais ocorrendo de aglomerados de uma para duas dimensões e de duas para três dimensões. Além disso, é evidente que o comprimento de ligação médio dos aglomerados aumenta consistentemente e se aproxima da distância experimental do cobre volumétrico (2,556 Å) (Kittel, 1996). Para atingir este valor, é necessário considerar aglomerados maiores.

**Tabela 4.1** Comprimentos de ligação otimizados (em Å) para aglomerados de cobre. A simetria molecular está entre parênteses.

Aglomerado	B3PW91/LANL2DZ <sup>a</sup>	B3PW91/DZP <sup>b</sup>	DKH2-B3PW91/DZP-DKH <sup>c</sup>
Cu <sub>2</sub> (D <sub>∞h</sub> ) <sup>d</sup>	r <sub>12</sub> = 2,254	r <sub>12</sub> = 2,2450	r <sub>12</sub> = 2,219
Cu <sub>3</sub> (C <sub>2v</sub> )	r <sub>12</sub> = 2,326; r <sub>13</sub> = 2,690	r <sub>12</sub> = 2,305; r <sub>13</sub> = 2,532	r <sub>12</sub> = 2,278; r <sub>13</sub> = 2,485
Cu <sub>4</sub> (D <sub>2h</sub> )	r <sub>12</sub> = 2,447; r <sub>23</sub> = 2,301	r <sub>12</sub> = 2,399; r <sub>23</sub> = 2,279	r <sub>12</sub> = 2,365; r <sub>23</sub> = 2,257
Cu <sub>5</sub> (C <sub>2v</sub> )	r <sub>15</sub> = 2,415; r <sub>12</sub> = 2,401; r <sub>54</sub> = 2,469; r <sub>52</sub> = 2,451	r <sub>15</sub> = 2,370; r <sub>12</sub> = 2,361; r <sub>54</sub> = 2,406; r <sub>52</sub> = 2,407	r <sub>15</sub> = 2,341; r <sub>12</sub> = 2,325; r <sub>54</sub> = 2,367; r <sub>52</sub> = 2,383
Cu <sub>6</sub> (D <sub>3h</sub> )	r <sub>15</sub> = 2,404; r <sub>45</sub> = 2,484	r <sub>15</sub> = 2,365; r <sub>45</sub> = 2,425	r <sub>15</sub> = 2,333; r <sub>45</sub> = 2,398
Cu <sub>7</sub> (D <sub>5h</sub> )	r <sub>12</sub> = 2,500; r <sub>23</sub> = 2,500	r <sub>12</sub> = 2,436; r <sub>23</sub> = 2,449	r <sub>12</sub> = 2,412; r <sub>23</sub> = 2,418
Cu <sub>8</sub> (C <sub>2v</sub> )	r <sub>26</sub> = 3,225; r <sub>54</sub> = 2,643; r <sub>52</sub> = 2,492; r <sub>57</sub> = 2,437; r <sub>27</sub> = 2,512; r <sub>21</sub> = 2,436; r <sub>71</sub> = 2,491; r <sub>81</sub> = 2,643	r <sub>26</sub> = 3,110; r <sub>54</sub> = 2,537; r <sub>52</sub> = 2,425; r <sub>57</sub> = 2,403; r <sub>27</sub> = 2,427; r <sub>21</sub> = 2,404; r <sub>71</sub> = 2,425; r <sub>81</sub> = 2,534	r <sub>26</sub> = 3,081; r <sub>54</sub> = 2,505; r <sub>52</sub> = 2,397; r <sub>57</sub> = 2,375; r <sub>27</sub> = 2,400; r <sub>21</sub> = 2,375; r <sub>71</sub> = 2,395; r <sub>81</sub> = 2,509

<sup>a</sup>De Jaque e Toro-Labbé, 2002. <sup>b</sup>Este trabalho (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Camiletti e colaboradores, 2008.

<sup>c</sup>Este trabalho (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Jorge e colaboradores, 2009. <sup>d</sup>Valor experimental 2,2197 Å (LIDE, 1994).

**Tabela 4.2** Energias de ligação (em eV) das estruturas totalmente otimizadas dos aglomerados de cobre.

Aglomerado	LANL2DZ <sup>a</sup>	QZP <sup>b</sup>	QZP-DKH <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>	Exp. <sup>e</sup>
Cu <sub>2</sub>	1,9250	1,7799	1,9028	2,04±0,17	1,81±0,14
Cu <sub>3</sub>	3,0061	2,7935	3,0185	3,19±0,26	2,57±0,27
Cu <sub>4</sub>	5,2320	4,9344	5,3064	5,91±0,33	4,60±0,81
Cu <sub>5</sub>	7,1384	6,7343	7,2361	7,76±0,37	6,19±1,13
Cu <sub>6</sub>	9,6332	9,1024	9,7717	10,32±0,49	7,99±1,37
Cu <sub>7</sub>	11,8523	11,3650	12,1328	12,98±0,66	9,04±1,58
Cu <sub>8</sub>	14,3247	13,6230	14,5361	15,96±0,75	11,20±1,77

<sup>a</sup>Resultados B3PW91 de Jaque e Toro-Labbé, 2002. <sup>b</sup>Este trabalho (B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Camiletti e colaboradores, 2008. <sup>c</sup>Este trabalho (DKH2-B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Jorge e colaboradores, 2009. <sup>d</sup>Spasov e colaboradores, 2000. <sup>e</sup>Ingólfsson e colaboradores, 2000.

## 4.4 Energia de ligação

A partir das estruturas otimizadas dos aglomerado de cobre, as *BEs* foram calculadas aos níveis não relativístico e relativístico. Os valores estão listados na Tabela 4.2 (Jorge e colaboradores, 2015). Os resultados B3PW91/LANL2DZ (Jaque e Toro-Labbé, 2002) também foram incluídos. Note que em qualquer nível de teoria, as *BEs* aumentam com o tamanho do aglomerado. Como pode-se ver nesta Tabela, as *BEs* reduzem de B3PW91/LANL2DZ para B3PW91/QZP. A diferença entre resultados não relativísticos correspondentes aumenta de 0,1452 eV para Cu<sub>2</sub> para 0,7017 eV para o Cu<sub>8</sub>. Por outro lado, o efeito relativístico escalar aumenta a magnitude da *BE* de 0,1229 eV para o Cu<sub>2</sub> para 0,9131 eV para Cu<sub>8</sub>. Para Cu<sub>2</sub> e Cu<sub>3</sub>, medições diretas das energias de atomização por fluorescência (2,08 eV) (Rohlfing e Valentini, 1986) e espectroscopia de massa da célula de Knudsen (3,04 eV) (Hilpert e Gingerich, 1980) estão disponíveis. A Tabela 4.2 mostra que as energias de ligação DKH2-B3PW91/QZP-DKH estão, respectivamente, em satisfatório e excelente concordância com essas medições diretas.

Para aglomerados maiores, as *BEs* foram obtidos a partir de experimentos de dissociação de colisão induzida (*collision-induced dissociation*, CID) de aglomerados de cobre aniônicas (Spasov e colaboradores, 2000) e catiônicas (Ingólfsson, 2000). Essas energias foram também incluídas na Tabela 4.2. As *BEs* derivadas a partir da CID dos aglomerados catiônicos são consideravelmente menores que aquelas dos aglomerados aniônicos. Tabela 4.2 mostra que as nossas *BEs* não relativística e relativística concordam bem com aquelas derivadas a partir da CID de aglomerados de cobre catiônicos e aniônicos, respectivamente, e que elas estão dentro das barras de incerteza do experimento. Como esperado, a concordância entre teoria e experimento melhora indo de B3PW91/LANL2DZ para DKH2-B3PW91/QZP-DKH.

De  $\text{Cu}_2$  até  $\text{Cu}_8$ , as energias de ligação DKH2-B3PW91/QZP-DKH por átomo ( $BE/w$ ), a saber: 0,9514, 1,0061, 1,3266, 1,4472, 1,6286, 1,7332, e 1,8170 eV, aumentam monotonicamente com o tamanho do aglomerado. No limite de  $w$  indo para infinito espera-se que  $BE/w$  atinja a energia coesiva do metal (3,50 eV para o cobre) (Kittel, 1996). Certamente, os aglomerados estudados neste trabalho ainda são muito pequenos para obter uma estimativa satisfatória da energia coesiva do cobre.

#### 4.5 Energias dos HOMO e LUMO

Na Tabela 4.3, as energias do HOMO ( $\varepsilon_H$ ) e LUMO ( $\varepsilon_L$ ) são exibidas (Jorge e colaboradores, 2015). Esta Tabela mostra que essas energias sempre aumentam de B3PW91/LANL2DZ para B3PW91/QZP e de B3PW91/QZP para DKH2-B3PW91/QZP-DKH. A maior diferença entre as energias do HOMO B3PW91/LANL2DZ e DKH2-B3PW91/QZP-DKH ocorre para  $\text{Cu}_2$  (0,2881 eV), enquanto que para as energias do LUMO ocorre para  $\text{Cu}_3$  (0,2656 eV).

**Tabela 4.3** Energias dos HOMO e LUMO (em eV) das estruturas totalmente otimizadas dos aglomerados de cobre.

Aglomerado	LANL2DZ <sup>a</sup>		QZP <sup>b</sup>		QZP-DKH <sup>c</sup>	
	$-\varepsilon_H$	$-\varepsilon_L$	$-\varepsilon_H$	$-\varepsilon_L$	$-\varepsilon_H$	$-\varepsilon_L$
Cu	5,1824	2,7522	5,2586	2,7783	5,4260	2,9163
$\text{Cu}_2$	5,4962	2,1122	5,6091	2,2199	5,7843	2,3249
$\text{Cu}_3$	3,9756	2,5905	4,0069	2,7345	4,1250	2,8561
$\text{Cu}_4$	4,6823	2,6711	4,7925	2,7492	4,9503	2,8567
$\text{Cu}_5$	4,5384	2,9655	4,6436	3,0284	4,7884	3,1565
$\text{Cu}_6$	5,4246	2,0967	5,5046	2,2327	5,6328	2,3184
$\text{Cu}_7$	4,4175	2,9802	4,4836	3,0128	4,6110	3,1318
$\text{Cu}_8$	5,0978	2,3753	5,1359	2,5437	5,2485	2,6264

<sup>a</sup>Resultados B3PW91 de Jaque e Toro-Labbé, 2002. <sup>b</sup>Este trabalho (B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Camiletti e colaboradores, 2008. <sup>c</sup>Este trabalho (DKH2-B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Jorge e colaboradores, 2009.

A diferença HOMO-LUMO do aglomerado metálico é uma característica qualitativa importante para estudar a modificação na estrutura de banda de acordo com o tamanho do aglomerado. A diferença HOMO-LUMO é também usada para determinar a capacidade de uma molécula ou aglomerado de participar de uma reação química. O valor da diferença HOMO-LUMO DKH2-B3PW91/QZP-DKH foi calculada para todos os aglomerados e os valores são 2,5097 (Cu), 3,4594 (Cu<sub>2</sub>), 1,2689 (Cu<sub>3</sub>), 2,0936 (Cu<sub>4</sub>), 1,6319 (Cu<sub>5</sub>), 3,3144 (Cu<sub>6</sub>), 1,4792 (Cu<sub>7</sub>), 2,6221 (Cu<sub>8</sub>) eV. Pode-se facilmente notar que o valor da diferença HOMO-LUMO muda abruptamente com o tamanho do aglomerado e que aglomerados com um número par de átomos tem uma diferença HOMO-LUMO maior, consequentemente, devem ser menos reativos que aglomerados com número  $w$  ímpar. A estabilidade extra exibida pelo aglomerado com número par de átomos é devido a sua configuração de camada fechada.

#### 4.6 Potencial de ionização e afinidade eletrônica

*IP* e *EA* verticais teórico e experimental (Knickelbein, 1992; Powers, 1983; Ho e colaboradores, 1990; James, 1994) foram apresentados na Tabela 4.4 (Jorge e colaboradores, 2015). Os valores experimentais são dados com suas incertezas. A tendência geral do *IP* mostra uma oscilação notável. Aglomerados com um número ímpar de átomos têm *IPs* menores que aquelas com um  $w$  par. Isso leva a valores máximo e mínimo para aglomerados com números par e ímpar de átomos, respectivamente. A *EA* também mostra uma característica oscilante, mas, ao contrário do *IP*, os mínimos e máximos ocorrem para aglomerados pares e ímpares, respectivamente.

A explicação para estas tendências oscilatórias é que aglomerados com números de átomos par e ímpar possuem camadas fechada e aberta, respectivamente. Os últimos sistemas

têm somente um elétron no HOMO, o qual é mais fácil de remover que um elétron do HOMO (duplamente ocupado) de sistemas com camada fechada. Consequentemente, os potenciais de ionização em sistemas com número de átomos ímpar e par apresentam valores mínimo e máximo, respectivamente. Exatamente o oposto ocorre para afinidade eletrônica. Como os aglomerados de cobre com número ímpar de átomos pode mais facilmente adquirir um elétron no HOMO de camada aberta que os sistemas de camada fechada no LUMO, as afinidades eletrônicas máxima e mínima acontecem para os sistemas numerados ímpar e par, respectivamente.

Como as energias dos HOMO e LUMO, os *IPs* aumentam de B3PW91/LANL2DZ para B3PW91/QZP e de B3PW91/QZP para DKH2-B3PW91/QZP-DKH. Tendência similar é observada para as *EAs*. Os *IPs* DKH2-B3PW91/QZP-DKH apresentam os erros menores e, em geral, eles estão dentro das barras de incerteza experimental. Quando comparados com as *EAs* experimental, ambos os resultados obtidos a partir dos conjuntos de bases para todos os elétrons melhoram significativamente a concordância. Porém, novamente, as *EAs* DKH2-B3PW91/QZP-DKH são mais acuradas. De acordo com o nosso conhecimento, esses são os melhores resultados DFT até agora relatados na literatura. Mesmo assim, para  $\text{Cu}_3$  e  $\text{Cu}_6$ , a concordância entre a teoria e experimento ainda é pobre. Deve-se notar que a diferença entre as *EAs* AQZP-DKH e LANL2DZ sempre excede 22% (para o  $\text{Cu}_6$ ) e pode chegar a 79% (para o Cu). Isto confirma a importância de se considerar os efeitos relativístico escalares juntamente com um conjunto de bases relativístico para todos os elétrons em cálculos de aglomerados metálicos.

**Tabela 4.4** Potenciais de ionização (*IP*) e afinidades eletrônica (*EA*) verticais (em eV) das estruturas totalmente otimizadas dos aglomerados de cobre.

Aglomerado	LANL2DZ <sup>a</sup>		QZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>	QZP-DKH <sup>d</sup>	AQZP-DKH <sup>e</sup>	Experimental	
	<i>IP</i>	<i>EA</i>	<i>IP</i>	<i>EA</i>	<i>IP</i>	<i>EA</i>	<i>IP</i>	<i>EA</i> <sup>f</sup>
Cu	7,6919	0,6427	7,8302	1,0707	8,0470	1,1508	7,724 <sup>g</sup>	1,235±0,005
Cu <sub>2</sub>	7,8016	0,5880	7,8415	0,7670	8,0598	0,8290	7,90425±0,0008 <sup>g</sup>	0,836±0,006
Cu <sub>3</sub>	5,7700	0,7641	5,8049	0,8054	5,9523	0,8606	5,80±0,04 <sup>h</sup>	2,37±0,01
Cu <sub>4</sub>	6,4682	1,2139	6,5602	1,3280	6,7465	1,4021	7,15±0,75 <sup>i</sup>	1,45±0,05
Cu <sub>5</sub>	6,1618	1,5551	6,2535	1,6497	6,4239	1,7443	6,3±0,1 <sup>h</sup>	1,94±0,05
Cu <sub>6</sub>	7,0573	0,9075	7,0973	1,0541	7,2416	1,1117	7,15±0,75 <sup>i</sup>	1,96±0,05
Cu <sub>7</sub>	5,9678	1,5777	6,0229	1,6316	6,1702	1,7275	6,1±0,05 <sup>h</sup>	2,16±0,1
Cu <sub>8</sub>	6,6353	1,1143	6,6555	1,2650	6,7838	1,3239	7,15±0,75 <sup>i</sup>	1,57±0,05

<sup>a</sup>Resultados B3PW91 de Jaque e Toro-Labbé, 2002. <sup>b</sup>Este trabalho (B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Camiletti e colaboradores, 2008. <sup>c</sup>Este trabalho (B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Martins e colaboradores, 2013. <sup>d</sup>Este trabalho (DKH2-B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Jorge e colaboradores, 2009. <sup>e</sup>Este trabalho (DKH2-B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Jorge e colaboradores, 2009, e Martins e colaboradores, 2013. <sup>f</sup>Ho e colaboradores, 1990. <sup>g</sup>James e colaboradores, 1994. <sup>h</sup>Knickelbein, 1992. <sup>i</sup>Powers e colaboradores, 1983.



## 4.7 Potencial químico, dureza química e eletrofilicidade

Na Tabela 4.5, dados experimentais e teóricos de  $\mu$ ,  $\eta$  e  $\omega$  obtidos a partir da Eqs. (4.3), (4.4) e (4.5) são apresentados (Jorge e colaboradores, 2015). As barras de incerteza dos resultados experimentais são devido aos erros oriundos dos  $IP$  e  $EA$  experimentais.

O potencial químico está relacionado com a transferência de carga de um sistema para outro com valor menor de  $\mu$ . Portanto, espera-se que aglomerados ímpares apresentem valores máximos de  $\mu$ , porque eles têm camada aberta e depois da transferência de um elétron, eles fecharão sua camada eletrônica e, conseqüentemente, serão mais estáveis que os aglomerados de camada aberta originais. Na Tabela 4.5, os dados teórico e experimental exibem este comportamento oscilante, com máximos locais nos aglomerados com  $w$  ímpar. Como  $Cu_3$  apresenta valor alto de  $\mu$ , ele está apto a transferir um elétron para fechar sua camada eletrônica. Os potenciais químicos B3PW91/LANL2DZ são subestimados e, mais uma vez, o procedimento DKH2-B3PW91/QZP-DKH/AQZP-DKH fornece a melhor concordância com o experimental. Exceto para o  $Cu_3$ , os últimos resultados estão dentro das barras de incerteza dos dados experimentais.

Em muitos casos, a dureza química pode ser usada para caracterizar a estabilidade relativa de moléculas e agregados. Como o princípio de máxima dureza (Pearson, 1997) declara que sistemas moleculares em equilíbrio apresentam os valores mais altos de dureza, espera-se que a dureza exiba um comportamento oscilante com máximo local nos aglomerados pares. As durezas teórica e experimental da Tabela 4.5 apresentam a característica oscilante par-ímpar com aglomerados estáveis ( $w$  par) sendo mais duros que seus vizinhos mais próximos ( $w$  ímpar). Em geral, as três aproximações teóricas dão resultados de dureza semelhantes.

Eletrofilicidade mede a energia de estabilização quando o aglomerado adquire uma carga eletrônica adicional da vizinhança. Das Tabelas 4.4 e 4.5, é evidente que  $\omega$  está estreitamente relacionado à  $EA$  e exibe variação similar com a mudança do tamanho do aglomerado. Sistemas estáveis, isto é, sistemas menos reativos são esperados ter valores de eletrofilicidade menores, porque eles estão menos propensos a adquirir uma carga eletrônica adicional de modo a se tornarem mais estáveis. Ao longo das séries teórica e experimental, uma tendência oscilante par-ímpar é observada e aglomerados de cobre ímpares apresentam eletrofilicidade máxima porque sua camada eletrônica se fecha quando este recebe um elétron. A única exceção ocorre para  $Cu_3$ , porque os valores imprecisos de  $EA$  obtidos neste trabalho comprometem os resultados das eletrofilicidades correspondentes. Aglomerados de cobre ímpares estão mais inclinados a aceitar carga eletrônica do meio que aglomerados pares.

Exceto para o  $Cu_2$  ao nível DKH2-B3PW91/QZP-DKH/AQZP-DKH, os valores teóricos de  $\omega$  são subestimados, mas a concordância com os resultados experimentais sempre melhora quando o conjunto de bases para todos os elétrons e correção relativística escalar são considerados. Com exceção de  $Cu_3$ , os resultados relativísticos estão novamente dentro das barras de incerteza experimental. Acreditamos que esta é a primeira vez que tal acurácia é atingida. A diferença entre os valores de eletrofilicidade correspondentes B3PW91/LANL2DZ e DKH2-B3PW91/QZP-DKH/AQZP-DKH é grande ( $\sim 8,3\%$ ).

**Tabela 4.5** Potencial químico ( $\mu$ ), dureza química ( $\eta$ ) e índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ) de Cu<sub>w</sub>. Todos valores estão em eV.

Aglomerado	LANL2DZ <sup>a</sup>			QZP/AQZP <sup>b</sup>			QZP-DKH/AQZP-DKH <sup>c</sup>			Experimental		
	$\mu$	$\eta$	$\omega$	$\mu$	$\eta$	$\omega$	$\mu$	$\eta$	$\omega$	$\mu$	$\eta$	$\omega$
Cu	-4,1673	3,5246	2,4636	-4,4504	3,3798	2,9302	-4,5989	3,4481	3,0669	-4,4795±0,0050	3,2445±0,0050	3,0923±0,0068
Cu <sub>2</sub>	-4,1948	3,8748	2,4393	-4,3042	3,5373	2,6188	-4,4444	3,6154	2,7317	-4,3701±0,0061	3,5341±0,0061	2,7019±0,0071
Cu <sub>3</sub>	-3,2671	2,5030	2,1322	-3,3051	2,4998	2,1850	-3,4065	2,5459	2,2790	-4,0850±0,0412	1,7150±0,0412	4,8651±0,1359
Cu <sub>4</sub>	-3,8411	2,6272	2,8079	-3,9441	2,6161	2,9732	-4,0743	2,6722	3,1060	-4,3000±0,7517	2,8500±0,7517	3,2439±1,1727
Cu <sub>5</sub>	-3,8585	2,3034	3,2318	-3,9516	2,3019	3,3919	-4,0841	2,3398	3,5644	-4,1200±0,1118	2,1800±0,1118	3,8932±0,2494
Cu <sub>6</sub>	-3,9824	3,0749	2,5789	-4,0757	3,0216	2,7487	-4,1767	3,0650	2,8458	-4,5550±0,7517	2,5950±0,7517	3,9977±1,4871
Cu <sub>7</sub>	-3,7728	2,1951	3,2422	-3,8273	2,1956	3,3357	-3,9489	2,2213	3,5101	-4,1300±0,1118	1,9700±0,1118	4,3292±0,2964
Cu <sub>8</sub>	-3,8748	2,7605	2,7195	-3,9603	2,6952	2,9095	-4,0538	2,7300	3,0099	-4,3600±0,7517	2,7900±0,7517	3,4067±1,2379

<sup>a</sup>Resultados B3PW91 de Jaque e Toro-Labbé, 2002. <sup>b</sup>Este trabalho (B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Camiletti e colaboradores, 2008, e de Martins e colaboradores, 2013. <sup>c</sup>Este trabalho (DKH2-B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Jorge e colaboradores, 2009, e de Martins e colaboradores, 2013.

**Tabela 4.6** Polarizabilidade de dipolo média ( $\langle\alpha\rangle$ ), polarizabilidade de dipolo média por átomo ( $\langle\alpha\rangle/w$ ) e anisotropia da polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) elétrica estáticas. Todos os valores estão em a.u.

Aglomerado	LANL2DZ <sup>a</sup>			TZVP-FIP1 <sup>b</sup>			AQZP <sup>c</sup>		
	$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}/w$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}/w$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}/w$	$\Delta\alpha$
Cu	49,9	49,9	0,0	47,02	47,02	0,0	46,47	46,47	0,0
Cu <sub>2</sub>	77,6	39,1	43,9	78,50	39,25	39,62	78,70	39,35	45,29
Cu <sub>3</sub>	138,4	46,1	89,8	130,06	43,53	89,96	141,01	47,00	121,95
Cu <sub>4</sub>	154,5	38,6	141,0	151,49	37,87	126,24	154,57	38,60	135,63
Cu <sub>5</sub>	197,1	39,4	152,5	192,07	38,41	139,29	196,10	39,22	146,65
Cu <sub>6</sub>	221,3	36,9	151,8	217,64	36,27	141,42	221,68	36,95	148,38
Cu <sub>7</sub>	242,9	34,7	65,5	233,11	33,30	68,68	241,98	34,57	68,09
Cu <sub>8</sub>	263,9	33,0	45,2	256,83	32,10	47,37	264,25	33,03	47,29

<sup>a</sup>Resultados B3PW91 de Jaque e Toro-Labbé, 2014. <sup>b</sup>Resultados BP86 de Calaminici e colaboradores, 2000. <sup>c</sup>Este trabalho (B3PW91) (Jorge e colaboradores, 2015). Conjunto de bases para todos os elétrons de Martins e colaboradores, 2013.

## 4.8 Polarizabilidade

Polarizabilidade estática de aglomerados atômicos é uma propriedade importante porque ela é proporcional ao número de elétrons do sistema e é sensível à forma e estrutura do sistema.

As polarizabilidades de dipolo média e anisotropias da polarizabilidade dos aglomerados de cobre até o octâmero reportados neste trabalho foram calculados nas geometrias B3PW91/DZP (ver Tabela 4.1).

Os valores de  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  foram coletados na Tabela 4.6 (Jorge e colaboradores, 2015). A qualquer nível de teoria, pode-se verificar que indo do átomo até o octâmero, as polarizabilidades de dipolo média dos aglomerados de cobre aumentam monotonicamente e apresentam a proporcionalidade esperada com  $w$ . Por outro lado,  $\bar{\alpha}/w$  oscila indo de Cu até Cu<sub>4</sub> e decresce a partir de Cu<sub>5</sub>. As anisotropias da polarizabilidade para Cu<sub>w</sub> ( $w \leq 8$ ) aumentam à medida que se move do dímero para o hexâmero e diminui quando vamos do heptâmero e octâmero, ou seja, um valor máximo é encontrado para o hexâmero. Exceção ocorre ao nível B3PW91/LANL2DZ, onde o pentâmero fornece o valor máximo. Estes dados em conjunção com as topologias dos aglomerados de cobre (ver Figura 2) mostram que a anisotropia da polarizabilidade está diretamente relacionada à estrutura do aglomerado. Por exemplo, nos aglomerados planares, ela aumenta com o número de átomos de cobre. É importante notar que quando as estruturas dos aglomerados tornam-se compactas como nos casos do heptâmero e octâmero, os valores da anisotropia da polarizabilidade decrescem. O valor do octâmero é ligeiramente maior que o valor do dímero, o qual tem uma estrutura aberta. Esta tendência é similar àquela reportada por de Souza e Jorge (2013) no estudo de polarizabilidades estáticas de aglomerados de lítio e sódio, ou

seja, estes autores verificaram que as polarizabilidades da anisotropia atingem valores mínimos para aglomerados contendo 2 e 8 átomos e valores máximos para aqueles planares.

Exceto para o Cu, as polarizabilidades de dipolo médio LANL2DZ e AQZP são muito similares, enquanto que o oposto ocorre quando comparamos os resultados BP86/TZVP-FIP1 (conjunto de bases para todos os elétrons de qualidade tripla zeta de valência aumentado com sete funções de polarização de campo induzido) (Calaminici, 2000) e B3PW91/AQZP correspondentes. Neste caso, a diferença chega a 11 a.u. para o Cu<sub>3</sub>, mas esta discrepância reduz para menos de 2,9% com o aumento do tamanho do aglomerado, mostrando uma menor dependência com o procedimento usado. Por outro lado, com poucas exceções, os valores de  $\Delta\alpha$  são muito sensíveis ao conjunto de bases. Isto demonstra que há uma dependência forte entre conjunto de bases e anisotropia. Neste caso, uma análise mais profunda faz-se necessária.

Neogady e colaboradores (1997) calcularam a polarizabilidade de uns poucos metais usando cálculos relativísticos correlacionados de alto nível de teoria. Para o átomo de cobre, eles encontram 46,50 a.u., que está em concordância excelente com o resultado B3PW91/AQZP. O resultado LANL2DZ (Jaque e Toro-Labbé, 2014) é sobrestimado em 7,3% enquanto que Calaminici e colaboradores (2000) reportaram um valor de  $\bar{\alpha} = 47,02$  a.u., que é 1,1% maior que o valor relatado por Neogady.

Os resultados de  $\bar{\alpha}$  (161,24 a.u.) e  $\Delta\alpha$  (138,68 a.u.) MP2/AVDZ4 para Cu<sub>4</sub> reportados por Maroulis e Haskopoulos (2009) concordam muito bem com B3PW91/AQZP. Isto reforça a idéia que o conjunto de bases para todos os elétrons AQZP é uma escolha confiável para realizar cálculos de polarizabilidades de aglomerados metálicos. É interessante notar que os valores de  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  CAM-B3LYP/AQZP para os aglomerados Cu<sub>w</sub> ( $w \leq 4$ ) relatados recentemente por Martins e colaboradores (2013) são muito similares àqueles calculados neste trabalho.

## **Capítulo 5**

### **Conclusões**

Neste trabalho, avaliamos o desempenho do conjunto de bases para todos os elétrons e o papel dos efeitos relativístico escalares em estrutura, estabilidade e propriedades eletrônicas de aglomerados de cobre pequenos ( $\text{Cu}_w$ ,  $w \leq 8$ ).

Ao nível de teoria B3PW91 verificou-se (Jorge e colaboradores, 2015) que o comprimento de ligação sempre diminui indo de LANL2DZ (conjunto de bases para elétrons de valência) para DZP (conjunto de bases para todos os elétrons) e de DZP para DZP-DKH (conjunto de bases relativístico para todos os elétrons). O oposto ocorre para as energias dos HOMO e LUMO, potencial de ionização e afinidade eletrônica verticais, potencial químico e eletrofilicidade. A energia de ligação e dureza química decrescem quando se move do LANL2DZ para QZP e aumenta quando se vai para QZP-DKH.

Para os aglomerados estudados, o conjunto de bases para todos os elétrons e efeitos relativístico escalares afetam significativamente o comprimento de ligação, energia do LUMO, afinidade eletrônica e eletrofilicidade e, nestes casos, acreditamos que os resultados deste trabalho são os mais acurados reportados até hoje na literatura.

A partir dos resultados B3PW91/DZP-DKH, as seguintes conclusões específicas podem ser extraídas (Jorge e colaboradores, 2015):

- Exceto para uns poucos casos, os valores teóricos estão dentro das barras de incerteza experimental.
- A energia de ligação por átomo do aglomerado aumenta com o tamanho do aglomerado.
- Os potenciais de ionização e afinidades eletrônica mostraram comportamentos oscilatórios para aglomerados par e ímpar por causa de suas camadas fechada e aberta do HOMO.
- Afinidade eletrônica e eletrofilicidade mostraram variações similares com o tamanho do aglomerado.

- Potencial químico e dureza apresentaram características par-ímpar oscilantes, em concordância com a intuição química.

Finalmente, verificamos que a anisotropia da polarizabilidade é mais sensível ao conjunto de bases que a polarizabilidade do dipolo média e que o conjunto de bases AQZP parece ser uma opção boa para cálculos de polarizabilidades de aglomerados metálicos.

Os conjuntos de bases usados neste trabalho estão disponíveis no site <https://bse.pnl.gov/bse/portal/>, onde conjuntos de bases estão disponibilizados em formatos apropriados para os programas moleculares mais comumente usados na literatura.



## **Referências bibliográficas**

- Atkins, P. W.; Friedman, R. S.; *Molecular Quantum Mechanics* 3<sup>a</sup> Ed. Oxford University Press, New York, 1997.
- Bagus PS.; Lee YS.; Pitzer KS.; *Chem Phys Lett.* **1975**, 33, 408.
- Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- Borman, S.; *Chem. Eng. News* **1990**, 9, 22.
- Boys, S. F.; *Proc. R. Soc. A* **1950**, 200, 542.
- Büyükkata, M.; Belchior, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, 884.
- Calaminici, P.; Köster, A. M.; Vela, A.; Jug, K.; *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2199.
- Camiletti, G. G.; Machado, S. F.; Jorge, F. E.; *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 2434.
- Ceolin, G. A.; de Berrêdo, R. C.; Jorge, F. E.; *Theor. Chem. Acc.* **2013**, 132, 1339.
- Chang C.; Pélissier M.; Durand P.; *Phys Scr.* **1986**, 34, 394.
- Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2065.
- Custódio, R.; Goddard, J. D.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 580.
- Custódio, R.; Goddard, J. D.; *J. Mol. Structure (Theochem)* **1993**, 100, 75.
- Da Silva, A. B. F.; Trsic, M.; *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1526.
- De Oliveira, P. J. P.; Jorge, F. E.; *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 463, 235.
- De Souza, F. A. L.; Jorge, F. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, 24, 1357.
- Dolg, M.; *Effective Core Potentials. In Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed.; Grotendorst, J.; ed.; John von Neumann Institute for Computing: Jülich, 2000, vol. 3.
- Douglas, M.; Kroll, N. M.; *Ann. Phys.* **1974**, 82, 89.
- Dunning, T. H.; *J. Chem. Phys.* **1970**, 42, 2823.
- Feller, D.; Peterson, K. A.; de Jong, W. A.; Dixon, D. A.; *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 3510.

- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.*; *Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian, Inc, Wallingford, CT, 2009.
- Hess, B. A.; *Phys. Rev. A* **1985**, 32, 756.
- Hess, B. A.; *Phys. Rev. A* **1986**, 33, 3742.
- Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A.; *Ab initio molecular theory*. New York, 1986.
- Hilpert, K.; Gingerich, K. A.; *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1980**, 84, 739.
- Ho, J.; Ervin, K. M.; Lineberger, W. C.; *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 6987.
- Huzinaga, S.; *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293.
- Hohenberg, P.; Khon, W.; *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864.
- Ingólfsson, O.; Busolt, U.; Sugawara, K.I.; *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4613.
- Jaque, P.; Toro-Labbé, A.; *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 3208.
- Jaque, P.; Toro-Labbé, A.; *J. Mol. Model.* **2014**, 20, 2410.
- James, A. M.; Lemire, G. W.; Langridge-Smith, P. R. R.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 503.
- Jansen, G.; Hess, B. A.; *Phys. Rev. A* **1989**, 39, 6016.
- Jellinek, J.; ed., *Theory of Atomic and Molecular Clusters*; Springer: Berlin, 1999.
- Jorge, F. E.; Martins, R. F.; *Chem. Phys.* **1998**, 233, 1.
- Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 302, 454.
- Jorge, F. E.; Fantin, P. A.; *Chem. Phys.* **1999**, 249, 105.
- Jorge, F. E.; Muniz, E. P.; *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 71, 307.
- Jorge, F. E.; Franco, M. L.; *Chem. Phys.* **2000**, 253, 21.
- Jorge, F. E.; Aboul Hosn, H. M.; *Chem. Phys.* **2001**, 254, 255.
- Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Camiletti, G. G.; Machado, S. F.; *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 064108.

- Jorge, F. E.; Ferreira, I. B.; Soprani, D. D.; Gomes, T.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, 27, 127.
- Kittel, C.; *Introduction to Solid-State Physics*, 7<sup>th</sup> ed.; Wiley: New York, 1996.
- Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- Knickelbein, M. B.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 129.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- Lide, D. R.; ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: London, 1994.
- Maroulis, G.; Haskopoulos, A.; *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2009**, 6, 418.
- Martínez, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 337.
- Martins, L. S. C.; de Souza, F. A. L.; Ceolin, G. A.; Jorge, F. E.; de Berrêdo, R. C.; Campos, C.T.; *Comput. Theor. Chem.* **2013**, 1013, 62.
- Mohallem, J.R.; Dreizler, R.M.; Trsic, M.; *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1986**, 20, 45.
- Mondal, K.; Banerjee, A.; Ghanty, T. K.; *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 11935.
- Neogrady, P.; Killo, V.; Urban, M.; Sadlej, A. J.; *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 63, 557.
- Parr, R. G.; Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
- Parr, R. G.; Yang, W.; *Density functional theory of atoms and molecules*; Oxford University Press: Oxford, 1989.
- Parr, R. G.; Lv, S.; Liu, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1922.
- Parthasarathi, R.; Padmanabhan, J.; Elango, M.; Chitra, K.; Subramanian, V.; Chattaraj, P. K.; *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6540.
- Partridge, H.; *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 6643.
- Pearson, R. G.; *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*; Wiley-VCH: Weinheim, 1997.
- Perdew, J. P.; *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- Perdew, J. P.; Wang, W. R.; *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.

- Powers, D. E.; Hansen, S. G.; Geusic, M.E.; Michalopoulos, D.L.; Smalley, R.E.; *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 2866.
- Pyykkö, P.; *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- Reiher, M.; Wolf, A.; Hess, B. A.; *Relativistic quantum chemistry: from quantum electrodynamics to quasi-relativistic methods. In: Rieth M, Schommers W (eds) Handbook of theoretical and computational nanotechnology.* American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2005.
- Reiher, M.; *Theor. Chem. Acc.* **2006**, 116, 241.
- Rohlfing, E. A.; Valentini, J. J.; *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 6560.
- Roothaan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- Spasov, V. A.; Lee, T.-H.; Ervin, K. M.; *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 1713.
- Ueno, L. T.; Ornellas, F. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 99.
- Van Lenthe E.; Baerends E.-J.; Snijders JG.; *J Chem Phys.* **1993**, 99, 4597.
- Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- Wolf A.; Reiher M.; Hess BA.; *Two-component methods and the generalised Douglas–Kroll transformation. In: Schwerdtfeger P (ed) Relativistic quantum chemistry, vol I. Theory; Theoretical and computational chemistry.* Elsevier, Amsterdam, 2002.
- Ziegler, T.; *Chem. Rev.* **1991**, 91 651.